

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre PLUMENSI

1^{re} THÈSE

**Etude de divers aspects
de l'action du soufre
sur le fer à haute température**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 novembre 1969 devant la Commission d'examen

MM. J. BENARD

Président

J. OUDAR

J. PHILIBERT

J. MANENC

} Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre PLUMENSI

1^{re} THÈSE

Etude de divers aspects de l'action du soufre sur le fer à haute température

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 novembre 1969 devant la Commission d'examen

MM. J. BENARD

Président

J. OUDAR

J. PHILIBERT

J. MANENC

} Examinateurs



AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie Française. J'exprime toute ma reconnaissance à MM. Lucien COCHE, Directeur Général, Michel RIVIÈRE, André CONSTANT et Daniel JORRE, Directeurs de l'Etablissement de Saint-Germain, pour les parfaites conditions de travail qu'ils m'ont accordées.

Je remercie vivement M. Jacques BÉNARD, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, qui s'est intéressé à cette étude et a accepté de la diriger.

Je remercie également tous ceux qui, à des titres divers, m'ont aidé dans la réalisation de ce travail : M. Jacques OUDAR, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris, M. Jean PHILIBERT, Conseiller Scientifique à l'IRSID, M. André KOHN, Conseiller Scientifique à l'IRSID, M. Gilles POMEY, Chef du Groupe Métallurgique Physique à l'IRSID.

Je tiens enfin à exprimer ma reconnaissance particulière envers M. Jack MANENC, Conseiller Scientifique à l'IRSID, qui m'a fait bénéficier de son expérience dans le domaine des réactions solide-gaz, et envers M. Barry THOMAS, Ingénieur à l'IRSID, pour son aide précieuse en microscopie électronique.

Que M. Pierre BENOÎT, qui a participé très efficacement à la réalisation matérielle des expériences, soit également remercié.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552220_0026

Sommaire

I. INTRODUCTION.

- 1.1. But de l'étude.
- 1.2. Aspects du phénomène étudiés.

II. METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES.

- 2.1. Préparation des échantillons.
 - 2.1.1. Pureté du métal.
 - 2.1.2. Fabrication des monocristaux.
 - 2.1.3. Orientation, taille et préparation des échantillons.
- 2.2. Atmosphère et appareillage utilisés pour la sulfuration.
 - 2.2.1. Nature de l'atmosphère.
 - 2.2.2. Préparation du sulfure de fer.
 - 2.2.3. Appareillage de sulfuration.
 - 2.2.4. Technique opératoire.
 - 2.2.5. Conditions opératoires.
- 2.3. Méthodes d'examen des échantillons.
 - 2.3.1. Métallographie et diffraction électronique.
 - 2.3.2. Comptages radioactifs.

III. LE SULFURE DE FER. DIAGRAMME DES PYRRHOTHINES. STRUCTURES.

- 3.1. Examen du diagramme fer-soufre dans le domaine des pyrrhotines.
 - 3.1.1. Phases existant à la température ambiante
 - 3.1.1.1. Domaine de $\text{Fe}_{1,000}\text{S}$ à $\text{Fe}_{0,926}\text{S}$.
 - 3.1.1.2. Domaine de β' de $\text{Fe}_{0,926}\text{S}$ à $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$.
 - 3.1.1.3. Domaines plus riches en soufre que Fe_7S_8 .

- 3.1.2. Transformation de phases résultant d'une variation de température.

3.2. Structure des différentes phases rencontrées.

- 3.2.1. Structure du type NiAs - BS (phases β'' , β' , β_2 , fig. 6).
- 3.2.2. Surstructure de FeS (phase β_1 , fig. 6).
- 3.2.3. Structure du composé Fe_7S_8 (phase β_2 , fig. 6).
- 3.2.4. Positions relatives des diverses mailles.
- 3.2.5. Autres structures observées.

3.3. Conclusions.

IV. ETUDES DES RELATIONS D'ORIENTATION EXISTANT ENTRE LE RESEAU CRISTALLIN DU FER ET CELUI DES GERMES DE SULFURE DE FER.

- 4.1. Aspects du phénomène étudiés.
- 4.2. Détermination de l'orientation des germes.
- 4.3. Conventions utilisées.
- 4.4. Epitaxie sur la face (001) du fer.
 - 4.4.1. Aspect micrographique et orientation des germes.
 - 4.4.2. Relations d'épitaxie des différents germes.
 - 4.4.3. Degré de désaccord entre les plans en épitaxie.
Discussion.
- 4.5. Epitaxie sur la face (011) du fer.
 - 4.5.1. Aspect micrographique et orientation des germes.
 - 4.5.2. Relations d'épitaxie des différents germes.
 - 4.5.3. Degré de désaccord entre les plans en épitaxie.

4.6. Epitaxie sur la face (111) du fer.

4.6.1. Aspect micrographique et orientation des germes.

4.6.2. Relations d'épitaxie des différents germes.

4.6.3. Degré de désaccord entre les plans en épitaxie.

4.7. Epitaxie sur la face (112) du fer.

4.7.1. But de cette détermination.

4.7.2. Aspect micrographique et orientation des germes.

4.7.3. Orientation des plans d'épitaxie observés.

4.8. Précision des relations d'épitaxie obtenues.

4.8.1. Orientation des germes dans le microscope.

4.8.2. Origine et importance des erreurs commises.

4.9. Conclusions.

V. ETUDE DE LA STRUCTURE DES GERMES.

5.1. Introduction.

5.2. Diagrammes de diffraction. Réseau réciproque.

5.2.1. Méthode d'examen.

5.2.2. Description de l'espace réciproque de notre sulfure.

5.2.3. Interprétation des observations.

5.3. Répartition des diverses phases.

5.3.1. Méthodes d'observation.

5.3.2. Répartition observée.

5.3.3. Conclusions.

5.4. Discussion.

VI. ETUDE DE LA CROISSANCE DES GERMES.

6.1. Conditions de l'étude.

6.2. Composition et activité de l'atmosphère.

6.3. Renouvellement de l'atmosphère.

6.4. Influence de la pression de l'atmosphère sulfurante.

6.5. Croissance des germes en fonction du temps.

6.6. Influence de la face cristalline du fer.

6.7. Influence de la température de sulfuration.

6.8. Energie d'activation du processus de germination de FeS sur (001) Fe.

6.9. Comparaison avec le système Fe-FeO.

VII. CONCLUSIONS GENERALES.

BIBLIOGRAPHIE.

Etude de divers aspects de l'action du soufre sur le fer à haute température

par Jean-Pierre PLUMENSI

I - Introduction

1.1. — BUT DE L'ÉTUDE

Les couches d'oxyde formées à la surface des métaux ferreux ont fait l'objet de très nombreux travaux. Leur importance industrielle est grande puisqu'elles constituent une cause importante de dégradation des objets et des constructions en acier. Par contre, bien que fréquemment rencontrées, les couches sulfurées n'ont été que peu étudiées. Leur intérêt est pourtant très grand pour deux raisons principales :

— Comme l'a souligné Bénard¹, la sulfuration n'est qu'un cas particulier de l'oxydation prise dans son sens généralisé d'action d'un élément électro-négatif sur un métal. A ce titre, son étude constitue donc un des maillons de celle de l'oxydation, susceptible d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes et de leur donner une portée plus générale.

— Les couches sulfurées se produisent souvent sur les métaux employés dans les atmosphères industrielles, où le chauffage par combustion de produits pétroliers contenant toujours des traces de dérivés soufrés tend à se généraliser. En particulier, dans les fours de recuits industriels, on trouve fréquemment la présence de gaz tels que SO_2 ou SH_2 qui entraînent la formation de telles couches.

Ces deux aspects, industriel et fondamental, nous ont donc incités à examiner la formation des couches sulfurées sur le fer, principalement au début de leur formation, c'est-à-dire au stade de la germination, afin de mieux saisir les mécanismes susceptibles d'intervenir dans les propriétés de ces couches, qui seront étudiées ultérieurement.

L'existence de l'élément radioactif ^{35}S , aisément manipulable, nous a également engagés à entreprendre cette étude, car les mesures quantitatives qu'il permet de faire sont un autre facteur permettant d'espérer un progrès dans la connaissance de la formation des couches d'oxyde à partir de cette étude.

1.2. — ASPECTS DU PHÉNOMÈNE ÉTUDIÉ

Comme nous venons de l'indiquer, cette étude porte sur le stade où le métal étant supposé déjà recouvert d'un film d'atomes adsorbés, il commence à se former à sa surface de nombreux petits monocristaux isolés les uns des autres, appelés germes², dont la croissance latérale conduira à la formation d'une couche continue sur tout l'échantillon.

Dans son ouvrage sur l'oxydation des métaux, Bénard a décrit le caractère très général de ce phénomène, et a montré qu'il semble devoir être un intermédiaire presque obligatoire entre la formation des couches adsorbées et la formation des couches épaisses. Les cas où il n'est pas observé ne seraient que des cas particuliers où sa fugacité rend sa détection expérimentale impossible.

Une fois les couches adsorbées formées, cette germination constitue la première manifestation de la sulfuration proprement dite, et une étude systématique des couches de sulfure sur le fer devait obligatoirement commencer par là. Or, toutes les études similaires antérieures ont montré le rôle primordial joué par les relations d'orientation dans la croissance des germes. Il était donc naturel d'aborder ce premier travail sur les couches sulfurées par une étude de l'épitaxie des germes formés sur le fer. Ce type d'étude nécessite l'emploi de monocristaux. Comme l'emploi de tels échantillons présente également un grand intérêt pour les études sur la croissance, en permettant d'éliminer divers facteurs compliquant l'interprétation des résultats (existence

des textures, rôle difficile à quantifier des joints de grains, grossissement du grain pendant les traitements, etc.), nous avons été conduits à effectuer toute l'étude sur des monocristaux.

Cette étude doit donc s'intituler de manière plus complète : étude de l'épitaxie, de la structure et de la croissance de germes de sulfure de fer formés sur des monocristaux de fer à haute température.

Elle est divisée en cinq parties :

— Méthodes utilisées pour la fabrication, la préparation, le traitement et l'examen des échantillons.

— Etude du sulfure de fer, phases et structures rencontrées.

— Etude de l'orientation des germes par rapport au fer.

— Etude de la structure des germes.

— Etude de la croissance des germes.

— Conclusions générales.

II - Méthodes expérimentales utilisées

2.1. — PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

2.1.1. - Pureté du métal

Le fer dont nous disposions était du fer électrolytique refondu sous vide à l'IRSID, de pureté 99,96. Les impuretés principales étaient : C : 0,011, O : 0,002, Si : 0,02. Nous ne disposions pas de fer de zone fondue et certaines parties de notre étude nécessitant une quantité importante de métal, il aurait été difficile de l'entreprendre avec un tel matériau.

2.1.1. - Fabrication des monocristaux

Deux types de monocristaux ont été utilisés : des cristaux massifs, susceptibles d'être taillés suivant une face cristallographique exacte, et des cristaux en forme de tôle, permettant le découpage d'un grand nombre d'échantillons ayant rigoureusement la même orientation proche d'une face dense du fer.

Les cristaux massifs ont été utilisés pour étudier l'épitaxie et la structure des germes. Ils ont été fabriqués par écrouissage critique par compression de cubes de fer d'un centimètre de côté, suivi d'un recuit de recristallisation. Les cristaux ayant un volume d'environ un demi-centimètre cube, ont été taillés pour obtenir les faces cristallographiques désirées.

Les monocristaux en forme de tôle ont été utilisés pour les études sur la croissance. Ils ont été fabriqués en employant la technique de Takeuchi³ développée à l'IRSID par Terasaki⁴. Rappelons que cette technique, qui dérive également de la méthode par écrouissage critique, consiste à faire subir au métal la série de traitements suivants :

— forgeage à chaud du lingot;

— laminage à la température ambiante de manière à obtenir un taux d'écrouissage de 75 à 96 %;

— recuit en phase α à une température et pendant une durée déterminées;

— écrouissage critique par traction;

— recristallisation dans un four à gradient.

Signalons l'importance primordiale du laminage et du recuit préliminaire en phase α , destinés à donner aux tôles une texture favorable à la croissance, les conditions donnant le meilleur grossissement des grains compatible avec une faible quantité de cristaux insulaires ne pouvant être déterminées qu'après une série d'essais préliminaires systématiques.

D'autre part, une fois la recristallisation amorcée, il est possible de retirer la tôle du four afin de choisir le germe cristallin ayant l'orientation la plus proche de celle que l'on désire et de supprimer les autres par découpage. On peut ainsi, après modification éventuelle de l'orientation du germe choisi, obtenir des cristaux d'orientation très proche de celles des faces cristallographiques simples du fer.

Dans le cas du métal dont nous disposons, les conditions expérimentales ont été les suivantes :

— taux de laminage 95 % (épaisseur finale 1 mm);

— recuit préliminaire : 840 °C pendant 20 mn;

— écrouissage critique : 2,5 %;

— recristallisation dans un four à gradient: température maximale du four 860 °C, gradient maximum du four 200°/cm, vitesse d'avancement du cristal 6 mn/h;

— atmosphère des recuits : hydrogène.

Nous avons pu obtenir ainsi des monocristaux d'une taille allant jusqu'à 20 × 180 mm, pratiquement dépourvus de cristaux insulaires. Leurs dimensions n'étaient en fait limitées que par l'appareillage employé. La figure 1 montre un exemple de monocristal ainsi préparé.

2.1.3. - Orientation, taille et préparation des échantillons

Les cristaux massifs ont été orientés à partir de diagrammes de Laue en retour. Ils ont été découpés à la scie d'horloger, polis au papier abrasif, puis électrolytiquement. La figure 2 donne des exemples de diagrammes de Laue. L'erreur d'orientation après taille a toujours été inférieure à 3°.

L'orientation des tôles monocristallines a également été déterminée à partir de diagrammes de Laue. Ces tôles ont ensuite été découpées à la scie d'horloger, polies au papier abrasif pour éliminer les rugosités créées par l'écrouissage et polies électrolytiquement, de façon à éliminer toutes traces d'écrouissage ou d'oxydation superficielle.

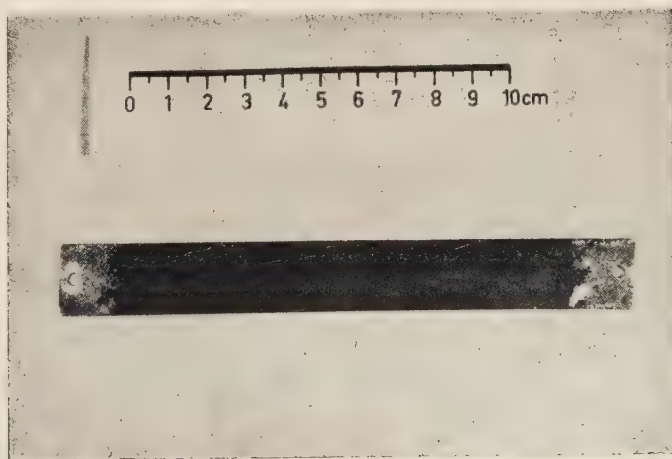


FIG. 1

Monocristal de fer.

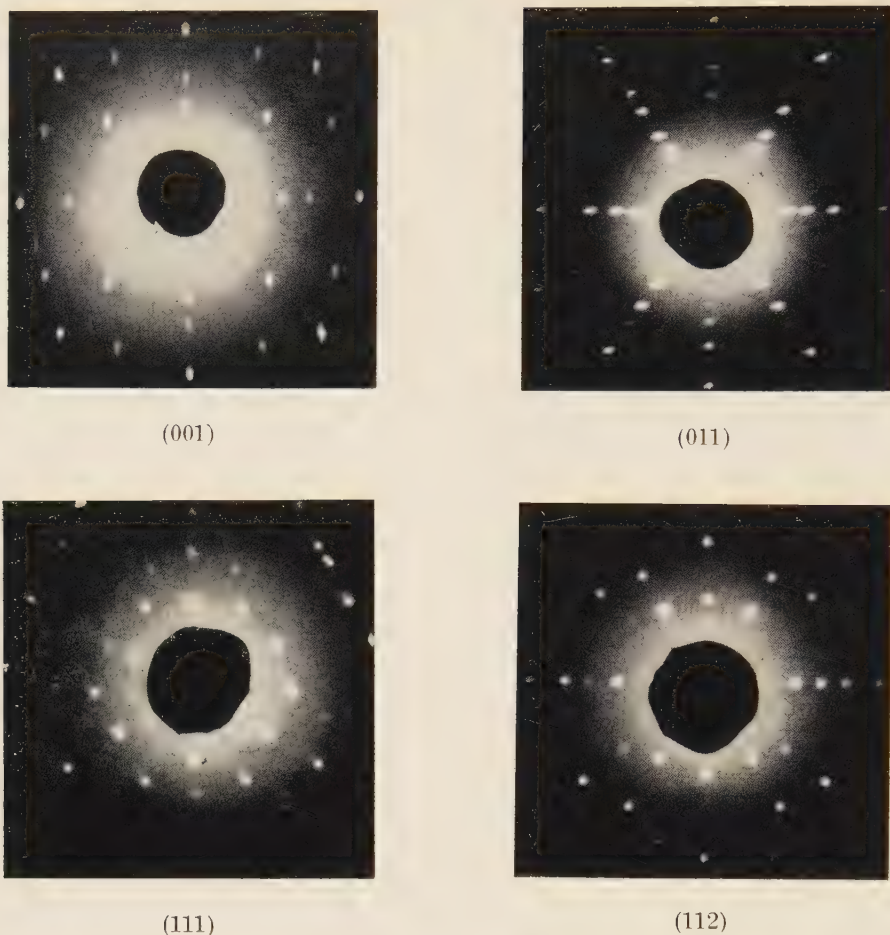


FIG. 2

Diagrammes de Laue des monocristaux de fer.

2.2. — ATMOSPHÈRE ET APPAREILLAGE UTILISÉS POUR LA SULFURATION

2.2.1. - Nature de l'atmosphère

L'utilisation d'un mélange hydrogène-hydrogène sulfuré, est la méthode classique permettant d'obtenir, dans les expériences de sulfuration, des conditions aussi voisines que l'on veut de l'équilibre thermodynamique. Les questions relatives aux équilibres seront étudiées au chapitre VI.

Notre mélange gazeux a été préparé par décomposition de sulfure de fer dans l'hydrogène à une température qui nous fixait le rapport $\frac{P_{SH_2}}{P_{H_2}}$. L'écart de température entre le four où l'on préparait l'atmosphère et celui où nous traitions l'échantillon nous fixait la réactivité de l'atmosphère vis-à-vis de notre échantillon.

2.2.2. - Préparation du sulfure de fer

Le sulfure de fer destiné à préparer l'atmosphère était fabriqué par synthèse directe. Le soufre radioactif ^{35}S de haute activité spécifique, mis en solution dans du toluène, était dilué jusqu'à l'activité désirée par addition de soufre inactif. On évaporait ensuite le toluène par chauffage du liquide sur un verre de montre.

Le soufre était alors mélangé avec de la limaille de fer très fine dans une ampoule en pyrex que l'on scellait sous vide. La réaction était amorcée vers 400 °C et le sulfure maintenu 24 h vers 600 °C pour obtenir une bonne homogénéité. On préparait le sulfure en présence d'un excès de fer, de façon à avoir une activité thermodynamique du fer constante pendant les expériences.

2.2.3. - Appareillage de sulfuration

L'appareillage utilisé est représenté à la figure 3.

Il comprend :

- deux tubes laboratoire en quartz;
- deux fours Chevenard F et F' à régulation par tige dilatable, garnis des moufles en nicral pour homogénéiser leurs températures. Les températures étaient stables à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ près;
- deux thermocouples Pt, Pt-Rh à 13 %;
- une pompe de circulation des gaz permettant de régler le débit entre 200 ml/mn et 1 l/mn. Cette pompe était composée d'un piston en pyrex contenant un noyau de ferrite, d'un cylindre en pyrex et d'un aimant permanent en ticonal, entraînant le piston depuis

2.2.4. - Technique opératoire

L'opération complète de traitement d'un échantillon comprenait les étapes suivantes :

- réglage de l'écart de température entre les deux fours;
- préparation de l'atmosphère par circulation des gaz en circuit fermé dans le tube T' contenant le sulfure de fer;
- recuit préalable de l'échantillon sous hydrogène pendant la préparation de l'atmosphère;
- mise sous vide du tube contenant l'échantillon;
- traitement de l'échantillon sous atmosphère sulfurante pendant la durée désirée;

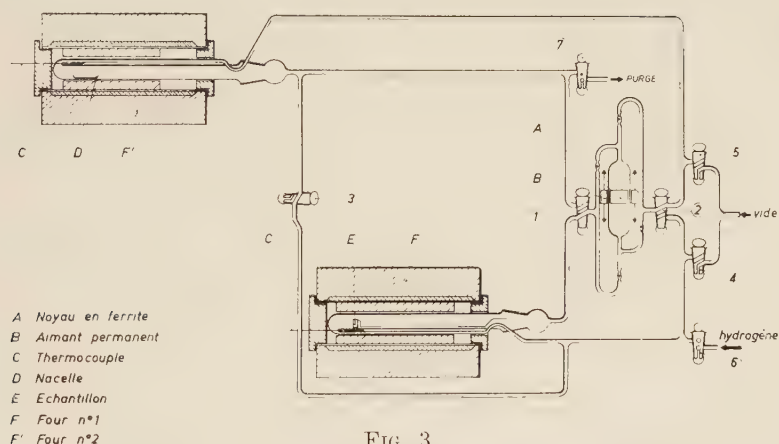


FIG. 3

Appareillage utilisé pour sulfurer les échantillons.

l'extérieur du cylindre dans un mouvement alternatif à l'aide d'un ensemble bielle-manivelle;

- un ensemble de robinets à une ou deux voies permettait d'alimenter l'appareil en hydrogène ou en vide, ou d'établir un circuit à l'aide des canalisations de liaison.

L'hydrogène utilisé était de l'hydrogène U ($\text{H}_2 > 99,998\%$). Le vide réalisable dans l'appareil était d'environ 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure.

- refroidissement rapide de l'échantillon par retrait du four F et arrosage du tube.

Toute manipulation était précédée d'une évacuation des gaz de l'installation, d'un remplissage avec de l'hydrogène et d'une purge de plusieurs heures.

Le temps de préparation de l'atmosphère était toujours supérieur à quatre heures, ce qui garantissait une mise à l'équilibre complète du système $\text{Fe-FeS-H}_2\text{-H}_2\text{S}$.

2.2.5. - Conditions opératoires

A l'exception du dernier chapitre de ce travail où l'on étudie l'influence de divers facteurs sur la cinétique de croissance des germes, les expériences de sulfuration ont toutes été faites dans les conditions suivantes :

- température du four F' : 720 °C;
- température du four F : 700 °C;
- pression totale de l'atmosphère 40 mm Hg;
- temps de sulfuration : 20 mn.

2.3. — MÉTHODES D'EXAMEN DES ÉCHANTILLONS

Outre les méthodes métallographiques classiques, les échantillons ont été soumis à des examens au microscope électronique et à des mesures de radioactivité.

2.3.1. - Métallographie et diffraction électronique

La surface des échantillons a tout d'abord été examinée à partir de répliques au colloïdion-carbone, ce qui a permis de connaître sa topographie.

Les germes ont ensuite été décollés par la technique des répliques au nickel-carbone avec extraction : on déposait une couche de nickel sur les échantillons, on décollait ensuite cette couche en arrachant de la surface des échantillons les germes qui adhéraient au nickel, puis on dissolvait le nickel après avoir déposé préalablement un film de carbone sur la face où adhéraient les germes.

La dissolution du nickel était faite soit dans une solution de brome alcoolique, soit électrolytiquement dans un bain au sulfocyanure dont la composition était la suivante :

Citrate trisodique $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5 %
Sulfocyanure de potassium SCNK	1 %
Bromure de potassium BrK	0,5 %
Iodure de potassium IK	0,2 %

La densité de courant employée était de 5 mA/cm².

On a également extrait les germes par dissolution directe du métal sous-jacent après avoir déposé un film de carbone sur la face de l'échantillon, le bain électrolytique était le même que précédemment.

Certaines répliques obtenues contenaient suffisamment de germes pour permettre d'obtenir un diagramme de poudre, mais la plupart des répliques ont été examinées par microscopie électronique par transmission. L'appareil utilisé était un microscope Philips EM 200 équipé d'une platine goniométrique.

2.3.2. - Comptages radioactifs

Le soufre radioactif ³³S émettant un rayonnement β de faible énergie (0,167 MeV), les mesures de taux de comptages ont été effectuées avec un compteur de Geiger à fenêtre mince.

Le compteur était renversé et les échantillons, retenus par un diaphragme, subissaient donc tous un comptage d'activité à la même distance de la fenêtre et sur une même surface (voir fig. 4).

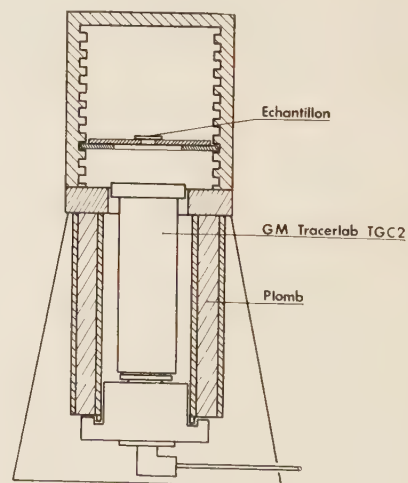


FIG. 4

Dispositif de comptage.

Les étalonnages ont été faits en constituant une gamme d'étalons à partir de prélèvements de volumes connus de liquide lors de la préparation des solutions de soufre dans le toluène. L'expérience a montré qu'il n'était pas nécessaire de tenir compte de l'auto-absorption du rayonnement dans les échantillons, son effet s'étant révélé être négligeable.

III. - Le sulfure de fer - Diagramme des pyrrhotines - Structures

Ce chapitre comporte deux parties :

- une description du diagramme fer-soufre dans le domaine des pyrrhotines;
- une description cristallographique des phases que l'on y rencontre.

3.1. — EXAMEN DU DIAGRAMME FER-SOUFRE DANS LE DOMAINE DES PYRRHOTINES

Le diagramme fer-soufre est actuellement assez bien connu, mais son tracé demeure incertain dans le domaine des pyrrhotines. La figure 5 donne une représentation de cette région telle qu'elle a été décrite par Haraldsen⁵. Une autre représentation (fig. 6) a été proposée par Gronvold et Haraldsen⁶; nous verrons en quoi elle se distingue de la précédente.

Les pyrrhotines peuvent être d'origine naturelle ou fabriquées par synthèse. Dans les pyrrhotines naturelles, on peut encore distinguer celles trouvées dans les météorites de celles ayant une origine terrestre. Les pyrrhotines trouvées dans les météorites ont une composition généralement très proche de la

composition stoechiométrique : elles sont dénommées troïlites. Par contre, celles d'origine terrestre sont souvent plus éloignées de la composition stoechiométrique. Cette règle n'est cependant pas absolue et l'on peut trouver des troïlites éloignées de la stoechiométrie ainsi que des pyrrhotines terrestres quasi stoechiométriques. Le terme de troïlite est néanmoins souvent employé pour désigner des phases quasi stoechiométriques et nous conserverons cette dénomination.

Le diagramme de la figure 5 représente les domaines d'existence des composés Fe_xS pour des valeurs de x comprises entre $x = 1$ (FeS stoechiométrique) et $x = 0,875$ ($\text{Fe}_{7/8}\text{S}_2$). Ces composés diffèrent par leurs propriétés physiques, mais leurs structures cristallographiques dérivent généralement de celle de NiAs , type B 8 des strukturberichte.

Le grand nombre de travaux se rapportant aux structures des pyrrhotines démontre la complexité de cette question. Nous allons examiner les différentes régions du diagramme de la figure 5 en énumérant pour chaque domaine les phases que l'on peut y rencontrer.

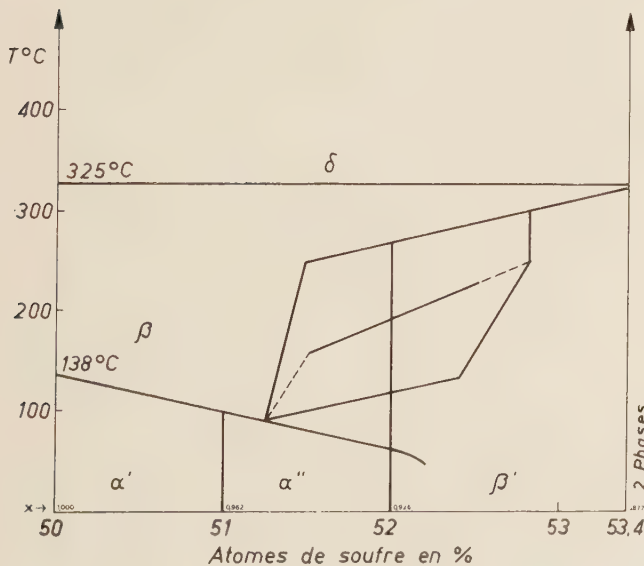


FIG. 5

Diagramme de phase des pyrrhotines, d'après Haraldsen.

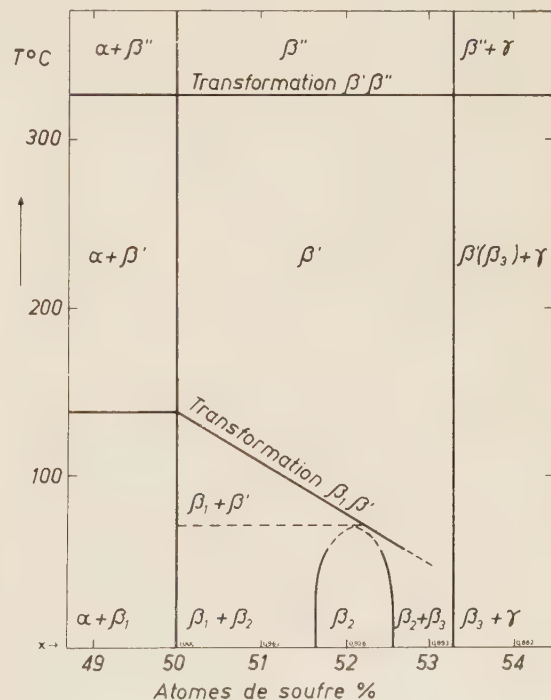


FIG. 6

Diagramme de phase des pyrrhotines proposé par Gronvold et Haraldsen.

3.1.1. - Phases existant à la température ambiante

3.1.1.1. - Domaine de $\text{Fe}_{1,000}\text{S}$ à $\text{Fe}_{0,926}\text{S}$

Ce domaine est limité du côté riche en fer par le composé stoechiométrique FeS . Une description complète de la surstructure qui le caractérise sera donnée dans la deuxième partie de ce chapitre.

Haraldsen⁵, d'après ses travaux et ceux de Hägg et Sucksdorff⁷, avait divisé ce domaine en deux régions α' et α'' (fig. 5).

A la première région, α' , domaine des troïlites, aurait correspondu une phase possédant la surstructure de FeS .

A la deuxième région, α'' , s'étendant de $\text{Fe}_{0,962}\text{S}$ jusqu'à $\text{Fe}_{0,926}\text{S}$ aurait correspondu une deuxième phase de structure type NiAs-B 8.

Ces travaux ont été repris plus récemment par Gronvold et Haraldsen⁶, qui ont constaté que cette division en régions α' et α'' n'existe pas.

Dans le diagramme qu'ils ont proposé (fig. 6), tout ce domaine est biphasé, et l'on a en réalité un mélange en proportions variables du composé FeS , et d'une phase de structure, type NiAs-B 8 dont le domaine propre d'existence se situe au voisinage de la composition $\text{Fe}_{0,926}\text{S}$. C'est cette deuxième explication qui est maintenant le plus généralement admise, et ce résultat a été confirmé dans une étude récente faite par Yund et Hall⁸. Ces auteurs ont trouvé que le domaine de la troïlite est pratiquement limité à FeS stoechiométrique et que, dès que l'on s'en écarte, on obtient un mélange de deux phases analogue à celui décrit par Gronvold et Haraldsen.

3.1.1.2 - Domaine β' de $\text{Fe}_{0,326}\text{S}$ à $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$

Les différents auteurs sont d'accord pour considérer qu'il existe dans cette partie du diagramme une région où les composés sont monophasés et ont une structure type NiAs. La transition avec le domaine décrit précédemment aurait lieu pour $x = 0,926$, soit 52,2 % d'atomes de soufre. Elle se traduirait, en particulier, par une variation brusque des propriétés magnétiques, et la pyrrhotine qui serait jusque-là antiferromagnétique (axe facile $\parallel c$) deviendrait ferrimagnétique. Il y a cependant désaccord quant à l'étendue de ce domaine d'homogénéité et si certains admet-

tent qu'il va jusqu'au composé Fe_7S_8 , Gronvold et Haraldsen pensent qu'il est moins étendu. Dans la partie voisine de Fe_7S_8 , on aurait à nouveau un mélange de deux phases, la phase de structure type NiAs et le composé Fe_7S_8 (fig. 6).

D'après Gronvold et Haraldsen, le composé Fe_7S_8 synthétique présente une structure de type NiAs. Toutefois, dans cette région du diagramme et pour des pyrrhotines d'origine naturelle, Bystrom⁹ a observé des échantillons dans lesquels Fe_7S_8 aurait une structure légèrement monoclinique, peu différente de la structure type NiAs. Ce résultat a d'ailleurs été confirmé peu après par Buerger¹⁰, qui est arrivé à des conclusions voisines. Gronvold et Haraldsen, qui ont constaté l'existence de cette maille monoclinique sur des échantillons naturels, ont montré qu'elle ne peut pas provenir, comme ils l'avaient d'abord supposé, de l'existence d'une maille qui serait stable à plus haute température et qui se serait maintenue par trempe jusqu'à la température ordinaire. La structure de Fe_7S_8 a aussi été étudiée par Bertaut¹¹, qui, ayant travaillé sur des pyrrhotines synthétiques, a également constaté l'existence d'une maille monoclinique. De plus, Bertaut a proposé l'existence dans ce composé d'une répartition ordonnée des lacunes qui crée une surstructure dont la maille est beaucoup plus grande que la maille type NiAs. Le modèle proposé par Bertaut sera décrit en 3.2.3.

3.1.1.3. - Domaines plus riches en soufre que Fe_7S_8

Il semble que, pour les valeurs de x inférieures à 0,877, il existe un mélange de Fe_7S_8 et de FeS_2 les raies de ce dernier composé apparaissant systématiquement dans les diagrammes de diffraction des rayons X.

3.1.2. - Transformations de phases résultant d'une variation de température

Toutes les phases décrites précédemment se transforment quand on les chauffe :

— A 138 °C, FeS se transforme en une phase β (fig. 5) et β' (fig. 6) de structure type NiAs. On observe donc la disparition de la surstructure, une variation brusque des paramètres de la maille type NiAs primitive qui étaient des sous-multiples de ceux de la maille réelle, et une variation des propriétés magnétiques. Signalons toutefois que Yund et Hall⁸ pensent que la phase β est en réalité une autre surstructure de la maille type NiAs. Quelle que soit la structure de cette phase,

cette transformation se produit également pour les composés non stoechiométriques, mais la température à laquelle elle a lieu diminue progressivement jusqu'à 70 °C quand l'écart à la stoechiométrie augmente.

— A 325 °C, il se produit une nouvelle transformation indépendante du degré de stoechiométrie des composés. La phase obtenue (δ dans la figure 5, β'' dans la figure 6) possède une structure du type NiAs et elle est paramagnétique.

— Entre 138° et 325° pour les compositions éloignées de FeS, il se produit une transformation quand on passe du domaine β' au domaine β (fig. 5). Elle concerne surtout les propriétés magnétiques. De plus, pour une composition donnée, cette transformation peut se produire à des températures variables dépendant des conditions expérimentales.

Ayant examiné les différents domaines des deux diagrammes proposés, on peut résumer les résultats en adoptant les notations de Gronvold et Haraldsen (fig. 6) dont le diagramme semble le plus satisfaisant.

A la température ordinaire, il n'existerait que trois phases β_1 , β_2 et β_3 :

β_1 correspondrait à FeS et présenterait donc la surstructure caractéristique de ce composé.

β_2 aurait un petit domaine d'existence centré autour de $\text{Fe}_{0.926}\text{S}$ et sa structure serait du type NiAs.

β_3 correspondrait à Fe_7S_8 .

Entre les domaines d'existence de ces trois phases le diagramme ne comporterait que des régions biphasées.

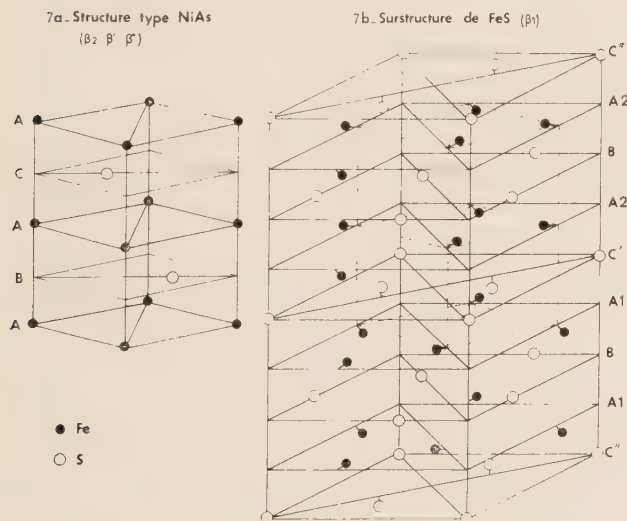


FIG. 7

Structure de FeS, d'après Bertaut.

Par élévation de température, on observerait une première transformation à une température comprise entre 138 °C et 70 °C. La nouvelle phase β' serait du type NiAs.

Une nouvelle transformation se produirait à 325 °C et la phase β'' obtenue serait toujours du type NiAs. Une autre transformation se produirait entre 138 °C et 325 °C pour les composés éloignés de la stoechiométrie.

2.3. — STRUCTURE DES DIFFÉRENTES PHASES RENCONTRÉES

3.2.1. - Structure du type NiAs-B 8

(phases β'' , β' , β_2 de la figure 6).

La structure des phases β'' , β' et β_2 (fig. 6) est du type NiAs-B 8. Cette structure hexagonale contient quatre atomes par maille élémentaire dont les positions sont définies par leurs coordonnées par rapport aux axes $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{c}$:

Groupe D_{6h}^4 -P $6_3/\text{mmc}$:

2 atomes de métal : $0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$

2 atomes de métalloïde : $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$

La figure 7 a montre la disposition des atomes.

Elle peut être décrite comme étant constituée d'une succession de plans perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$, telle que A, B, A, C, A, B, A, C ... dans laquelle les plans A contiennent les atomes métalliques et les plans B et C contiennent les atomes de métalloïde. Le décalage mutuel de ces plans parallèlement au plan de base est le même que celui des trois sortes de plans compacts de la structure cubique à faces centrées.

Les phases β' et β_2 présenteraient cette structure avec des paramètres a et c légèrement différents de ceux de β'' . De plus, on peut observer des variations de ces paramètres à l'intérieur de chaque domaine en fonction de la température ou de l'écart x à la stoechiométrie.

3.2.2. - Structure de FeS

(Phase β_1 de la figure 6)

Cette surstructure fut signalée pour la première fois par Hägg et Sucksdorf en 1933, puis Haraldsen, en 1937, mais sa description détaillée n'a été donnée qu'en 1954 par Bertaut ¹².

Le volume de la maille réelle qui est toujours hexagonale est six fois plus grand que celui de la maille-type NiAs qui était proposé jusqu'alors et ses paramètres sont donnés par les relations :

$$|\vec{A}| = a \sqrt{3} \quad |\vec{C}| = 2c$$

La surstructure dérive de la structure B8 par de petits déplacements des atomes de soufre selon l'axe $\vec{c}$ et des atomes de fer perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$.

Les positions des atomes dans la maille proposée par Bertaut sont données dans le tableau suivant (notation des tables internationales).

FeS groupe $D_{3h}^{14} - C\bar{6}2c$

$$a = 5,968 \text{ \AA} \quad C = 11,74 \text{ \AA}$$

24 atomes par maille.

$$2 \text{ S en } 2s \quad 0, 0, 0 \quad \text{et} \quad 0, 0, \frac{1}{2}$$

$$4 \text{ S en } 4f = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z \right)$$

avec $z = 0,016$

6 S en 6h

$$x, y, \frac{1}{4} \quad \bar{y}, x - y, \frac{1}{4} \quad y - x, \bar{x}, \frac{1}{4}$$

$$y, x, \frac{3}{4} \quad x - y, \bar{y}, \frac{3}{4} \quad \bar{x}, y - x, \frac{3}{4}$$

$$\text{avec } x = \frac{2}{3} \quad y = 0$$

12 Fe en 12i

$$x, y, z \quad \bar{y}, x - y, z \quad y - x, \bar{x}, z$$

$$x, y, \frac{1}{2} - z \quad \bar{y}, x - y, \frac{1}{2} - z$$

$$y - x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$$

$$y, x, \frac{1}{2} + z \quad x - y, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$$

$$\bar{x}, y - x, \frac{1}{2} + z$$

$$x, y, z \quad x - y, \bar{y}, \bar{z} \quad \bar{x}, y - x, \bar{z}$$

avec

$$x = 0,360 \quad y = 0,040 \quad z = 0,125$$

Dans la maille construite à partir de ces coordonnées, la succession de plans

$$A, B, A, C, A, B, A, C \dots$$

du type B8 est remplacée par la succession

$$A_1, B, A_1, C', A_2, B, A_2, C'', A_1, B, A_1, \\ C', A_2, B, A_2, C'',$$

où les atomes métalliques occupent les couches A_1 et A_2 , et les atomes de soufre les couches B, C' et C'' .

La figure 7 b montre la disposition obtenue. Les déplacements des atomes par rapport aux positions qu'ils auraient dans la maille B8 ne sont pas représentés à l'échelle du dessin car ils seraient alors inobservables.

3.2.3. - Structure du composé Fe_7S_8

(Phase β_2 de la figure 6)

L'étude complète de cette structure a été faite en 1952 par Bertaut ¹¹ à partir de pyrrhotines synthétiques. Bertaut a montré que, si la structure de Fe_7S_8 dérive effectivement de celle de NiAs, elle possède en outre les propriétés suivantes :

— La répartition des lacunes forme une structure ordonnée. De ce fait, la maille réelle est beaucoup plus grande que celle du type NiAs, et Bertaut l'a décrite par rapport à des axes orthohexagonaux que nous désignerons par $\vec{\alpha}, \vec{\beta}, \vec{\gamma}$.

— Si a et c sont les paramètres de la maille de structure B8, ceux de la supermaille sont :

$$|\vec{\alpha}| = 2a \quad |\vec{\beta}| = 2a\sqrt{3} \quad |\vec{\gamma}| = 4c$$

— La maille n'est pas exactement orthohexagonale mais légèrement monoclinique ($\hat{\beta} = 89,53^\circ$).

— L'aspect pseudo-hexagonal observé provient du fait que la maille orthohexagonale peut prendre trois positions qui se déduisent l'une de l'autre par des rotations de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe $\vec{c}$ de la maille B8.

Bertaut a proposé un modèle pour la répartition des lacunes qui est représenté à la figure 8 a. La structure de la pyrrhotine se déduit de la structure B8 en remplaçant suivant $\vec{\gamma}$ un plan de fer sur deux par le motif

de la figure 8 a, dont on translate l'origine L successivement en M, N et P. La maille représentée à la figure 8 b contient alors 64 S et 56 Fe, ce qui correspond à huit fois Fe_7S_8 .

La structure peut aussi être décrite par la maille monoclinique suivante :

$$|\vec{\alpha}| = 2a \quad |\vec{\beta}| = a\sqrt{3} \quad |\vec{\gamma}| = \frac{16c}{\sqrt{3}}$$

avec $\hat{\beta} = 118^\circ$.

Cette maille est figurée en pointillé sur la figure 8 b.

3.2.4. - Positions relatives des diverses mailles

Lors de la transformation d'une phase en une autre, les déplacements relatifs des atomes sont très faibles. Par exemple, les distances Fe-Fe passent de 2,90 Å à 2,94 Å selon l'axe C lors de la transformation $\beta' \rightarrow \beta_1$. Or, si les sites atomiques varient peu, les mailles varient beaucoup et il importe de voir comment elles sont disposées les unes par rapport aux autres, pour distinguer sur un même cliché de diffraction ce qui peut être dû à l'une ou l'autre si elles coexistent.

Les rapports entre les paramètres des trois mailles que nous avons considérées sont rappelés dans le tableau ci-dessous :

STRUCTURE type NiAs - B8	FeS	Fe_7S_8
β'', β', β_2	β_1	β_3
$ \vec{a}_1 = a$	$ \vec{A}_1 = a\sqrt{3}$	$ \vec{\alpha} = 2a$
$ \vec{a}_2 = a$	$ \vec{A}_2 = a\sqrt{3}$	$ \vec{\beta} = a\sqrt{3}$
$ \vec{c} = c$	$ \vec{C} = 2c$	$ \vec{\gamma} = 4c$

Si l'on ne tient pas compte du caractère légèrement monoclinique de la maille de Fe_7S_8 , on peut considérer que les axes $\vec{c}$, $\vec{C}$ et $\vec{\gamma}$ sont parallèles. Il suffit alors de comparer les positions relatives des axes du plan de base, ce qui peut être fait sur les figures 9 a et 9 b, qui montrent respectivement les positions relatives des vecteurs de l'espace réel, et des vecteurs correspondants de l'espace réciproque.

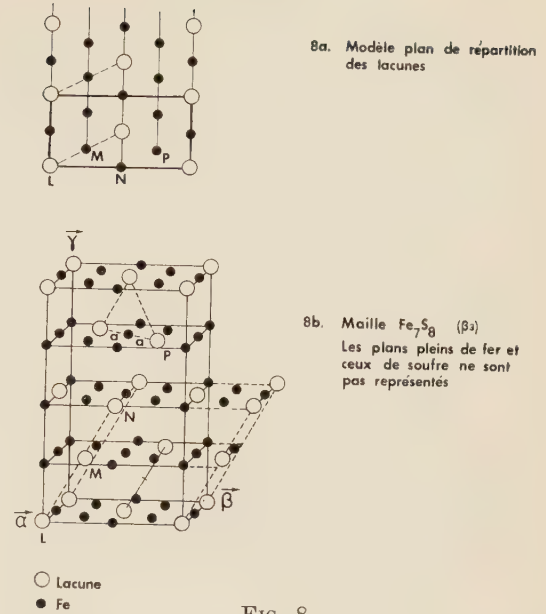


FIG. 8

Structure de la pyrrhotine Fe_7S_8 , d'après Bertaut.

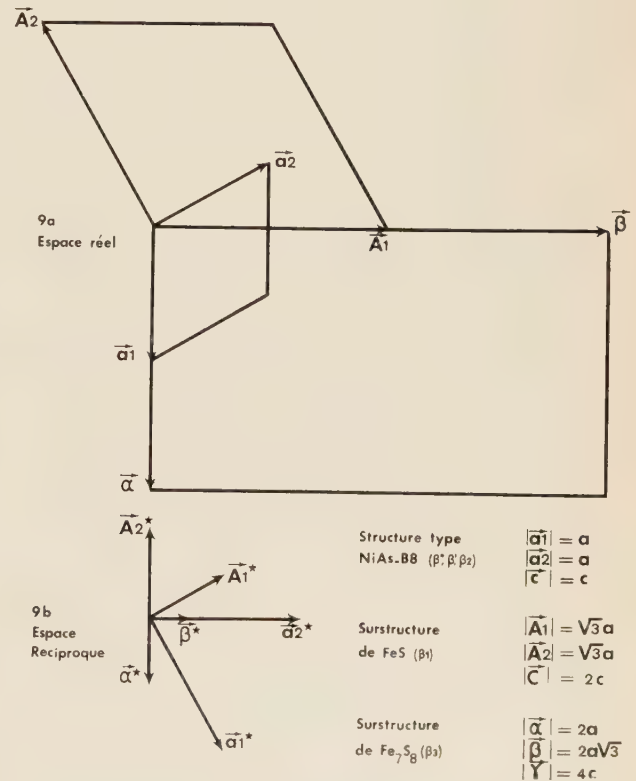


FIG. 9

Positions des vecteurs de l'espace réel et des vecteurs de l'espace réciproque des trois mailles principales.

3.2.5. - Autres structures observées

Les structures que nous venons de décrire sont celles figurant sur le diagramme d'équilibre de la figure 6. L'existence d'autres structures que celles-ci a été proposée dans divers travaux relatifs aux composés Fe_xS . Nous signalons les trois principales :

Buerger¹⁰ étudiant des pyrrhotines d'origine naturelle a proposé une maille orthorhombique, qui se déduirait de la maille-type NiAs par les relations :

$$A = 2a \text{ et } C = 4c.$$

Graham¹³ a proposé une autre surstructure, qui se déduirait de la maille-type NiAs par les relations : $A = 3a$, $C = 2c$. Elle aurait été observée dans des cristaux formés par voie humide sous pression à 400 °C.

Yund et Hall⁸ pensent que la phase β' de la figure 6 ne possède pas la structure type NiAs mais qu'elle est en réalité une surstructure pour laquelle on aurait $A = 2a$ et $C = 5c$.

2.3. — CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats de cette étude bibliographique montre qu'il règne pas mal de désaccord entre les auteurs ayant travaillé sur les composés Fe_xS . Il faut cependant noter que beaucoup de ces désaccords viennent des matériaux étudiés, pyrrhotines naturelles ou pyrrhotines synthétiques, et du fait que les conditions de formation de ces composés étaient complètement différentes. Dans l'état actuel de nos connaissances, il semble que ce soit le diagramme proposé par Gronvold et Haraldsen (fig. 6) qui soit le plus satisfaisant, mais les lignes marquées en pointillés montrent qu'un grand nombre de points demeurent incertains et demanderaient à être précisés.

Quant aux multiples structures observées par les différents auteurs, dont nous avons décrit les plus fréquemment signalées, il est probable qu'elles proviennent effectivement des conditions particulières de formation des composés examinés, et que seule une étude systématique de ces conditions permettrait de connaître leur origine et leur domaine de stabilité.

IV - Etude des relations d'orientation existant entre le réseau cristallin du fer et celui des germes de sulfure de fer

4.1. — ASPECTS DU PHÉNOMÈNE ÉTUDIÉS

Le phénomène d'orientation mutuelle de deux composés cristallins peut se produire lorsque l'un d'eux prend naissance soit au sein du réseau cristallin du deuxième (précipitation), soit à sa surface.

Le cas d'un composé prenant naissance au sein d'un autre est en général simple, car le nombre des orientations réciproques possibles est limité et souvent unique.

Le cas d'un composé qui se forme à la surface d'un autre est plus compliqué, du fait que les orientations réciproques peuvent être multiples et qu'elles varient souvent avec la face cristallographique de l'échantillon sur lequel se forme le deuxième composé.

De nombreuses mises au point ont été consacrées à ces questions. Citons celle de Pashley¹⁴ en 1956, celle de Gwathmey et Lawless¹⁵ en 1960 et celle de Bardolle¹⁶ en 1962.

Le but de ce chapitre est d'établir les relations d'orientation pouvant exister entre le réseau cristallin des échantillons de fer sulfurés, et celui des germes de sulfure qui croissent à sa surface.

Ces relations ont été étudiées sur les quatre faces cristallographiques simples du fer suivantes :

$$(001), (011), (111), (112).$$

4.2. — DÉTERMINATION DE L'ORIENTATION DES GERMES

La détermination de l'orientation des germes de sulfure de fer a été faite à partir de diagrammes de diffraction électronique en transmission obtenus à l'aide d'un microscope électronique muni d'une platine goniométrique.

On suppose qu'en première approximation le transfert des germes de la surface du fer dans le microscope a été fait de manière à ce que les plans de sulfure qui étaient parallèles à la surface du fer se trouvent disposés perpendiculairement au faisceau électronique.

Les diagrammes de diffraction obtenus à partir des germes permettent alors de déterminer directement les orientations de leurs axes cristallographiques par rapport au faisceau électronique, ou plus précisément, les directions cristallographiques parallèles à ce faisceau.

La détermination des plans orthogonaux à ces directions, qui sont les plans parallèles aux faces du fer sur lesquelles on étudie l'épitéxie, donne donc une première série de relations cristallographiques. On la complète par une deuxième série obtenue en orientant ces plans par rapport à des directions simples de ces faces. Pour cela, on oriente les diagrammes de diffraction électronique par rapport aux images correspondantes, et on oriente ensuite ces images par rapport aux diagrammes de Laue des cristaux de fer.

La précision des déterminations ainsi faites sera examinée à la fin de ce chapitre.

4.3. — CONVENTIONS UTILISÉES

Les expériences de sulfuration ayant eu lieu à une température supérieure à 325 °C, les germes se sont formés en phase β'' . Nous avons vu que la maille de la phase β'' est du type NiAs, quel que soit le degré de stoechiométrie des composés examinés. C'est donc en utilisant les indices de cette maille que nous étudierons les relations d'orientation du sulfure des germes par rapport au fer. Ceci est possible parce que l'examen des diagrammes de diffraction montre que ceux-ci possèdent tous des taches dont la répartition et les distances correspondent à celles de l'espace réciproque de cette maille.

Il existe, par ailleurs, de nombreuses autres taches dues à l'existence dans notre sulfure de plusieurs surstructures. Comme nous l'avons vu au chapitre III et comme nous le vérifierons au chapitre V, les mailles dues à ces surstructures, qui sont toutes construites à partir de la maille B 8, ne dérivent de cette dernière que par de faibles variations des positions atomiques. C'est cette propriété qui nous a permis d'utiliser cette maille pour déterminer à basse température des relations

d'épitéxie correspondant au stade de formation des germes à haute température.

Les plans et les directions cristallographiques sont indiqués en notation à trois indices¹⁷ par rapport aux axes hexagonaux $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{c}$.

4.4. — EPITAXIE SUR LA FACE (001) DU FER

4.4.1. - Aspect micrographique et orientation des germes

La micrographie optique 10 a de la figure 10 montre que la plus grande partie des germes (plus de 90 %) ayant pris naissance sur une face (001) Fe présentent des aspects de bâtonnets plus ou moins allongés, parfois presque carrés, dont les axes sont tous parallèles à deux directions orthogonales. La comparaison des images avec les diagrammes de Laue ayant permis de déterminer l'orientation des échantillons de fer montre qu'il s'agit des deux directions [100] et [010] de la face du fer.

La micrographie électronique 10 b, sur laquelle on distingue les formes extérieures des germes, permet de les diviser en deux classes:

- des germes au contour hexagonal ayant une face supérieure plane;
- des germes au contour rectangulaire ou trapézoïdal, ayant un aspect saillant, et présentant une arête à leur partie supérieure.

Afin de connaître la valeur que l'on pouvait attribuer à des relations d'épitéxie « plan sur plan », nous avons également examiné la forme de l'interface germe-métal. L'examen stéréoscopique de répliques de la surface obtenues une fois les germes décollés, ou de répliques de la base des germes maintenus orientés par la pellicule de nickel ayant permis de les extraire, montre que ces derniers possèdent une base plane parallèle au plan de départ de la face du fer étudiée, mais légèrement incrustée dans celle-ci.

4.4.2. - Relations d'épitéxie des différents germes

Une trentaine de diagrammes de diffraction provenant des deux types de germes ont été examinés. On a déterminé pour chacun d'eux le plan orthogonal au faisceau électronique,

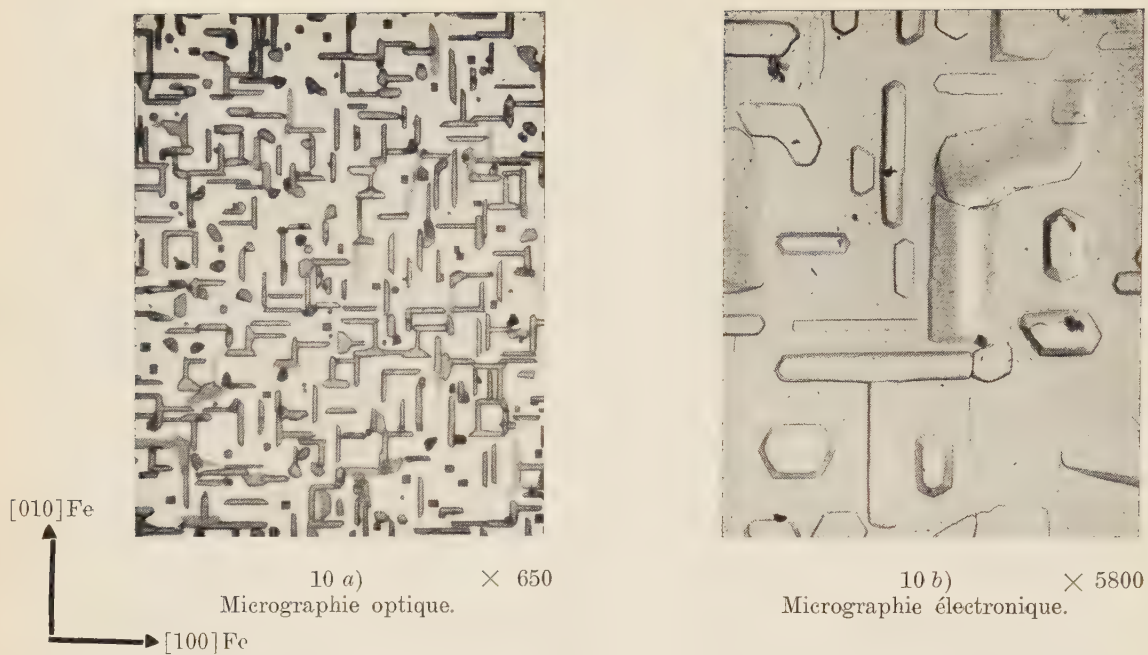


FIG. 10

Aspect des germes formés sur une face (001)Fe.

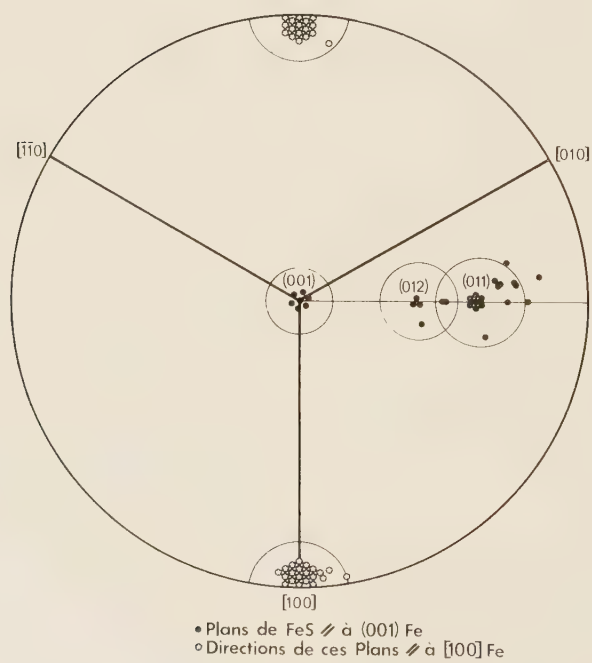


FIG. 11

Orientations des germes formés sur une face (001)Fe rapportées à la projection stéréographique (001) de FeS.

ainsi que la direction qui dans ce plan est parallèle à l'axe du germe. Les pôles de ces plans et les directions parallèles aux axes des germes ont été portés sur une projection stéréographique du réseau hexagonal du sulfure de fer (fig. 11).

On constate qu'il existe un regroupement des points trouvés autour des trois pôles principaux suivants : (001), (012), (011), qui correspondent aux trois plans du sulfure les plus denses en atomes de soufre. La plupart des points obtenus sont contenus dans des cercles de 6 degrés autour de ces trois pôles et les cercles de 13 degrés tracés les contiennent tous. On observe de même que les directions trouvées pour les axes sont groupées autour de la direction [100] FeS qui est la direction du sulfure la plus dense en atomes de soufre. Toutes les directions trouvées sont contenues dans un cercle figurant un angle de 10 degrés autour de la direction [100] FeS.

La précision de nos déterminations sera discutée en détail à la fin de ce chapitre, et nous verrons alors que nous pouvons admettre que les trois plans principaux trouvés constituent effectivement les trois plans d'épitéxie possibles pour FeS sur (001) Fe.

Ceci nous conduit donc à écrire les relations d'épitéxie :

$$\begin{array}{ll} (001) \text{ FeS} // (001) \text{ Fe} & [100] \text{ FeS} // [100] \text{ Fe} \\ (012) \text{ FeS} // (001) \text{ Fe} & [100] \text{ FeS} // [100] \text{ Fe} \\ (011) \text{ FeS} // (001) \text{ Fe} & [100] \text{ FeS} // [100] \text{ Fe} \end{array}$$

Il est évident que les directions [100] Fe et [010] Fe étant équivalentes, les relations concernant les directions pourraient aussi être écrites par rapport à [010] Fe, résultat qui peut d'ailleurs être observé directement sur les micrographies.

La comparaison des diagrammes de diffraction avec les images correspondantes montre, d'autre part, que ce sont les bâtonnets au contour hexagonal qui possèdent le plan (001) FeS comme plan d'épitéxie. Les germes au contour rectangulaire ou trapézoïdal correspondent aux deux autres plans trouvés.

4.4.3. - Degré de désaccord entre les plans en épitéxie Discussion

Par définition, le degré de désaccord suivant une direction entre les plans en épitéxie dans deux réseaux cristallographiques est égale à $d = \frac{100(b-a)}{a}$ ou a est la période d'espace-

ment des atomes dans cette direction pour le réseau support, et b celle correspondante pour le réseau en formation. Notons qu'il s'agit là d'un désaccord géométrique donc théorique, et que le désaccord réel qui tient compte des contraintes et des déformations à l'interface est en général différent. Pour chaque face cristallographique étudiée, nous examinerons la valeur de ce désaccord suivant les deux directions les plus denses présentes, ce qui permettra de connaître le degré de coïncidence plan sur plan.

Dans le cas de la face (001) Fe, on constate tout d'abord que, quel que soit le plan d'épitéxie du sulfure considéré, on a toujours coïncidence entre les directions [100] Fe et [100] FeS. Le désaccord suivant cette direction est égal à 20 %.

Dans la direction perpendiculaire, nous sommes amenés à comparer un multiple de la période d'espacement des atomes de fer à l'espacement des atomes de soufre suivant [010] Fe. Nous obtenons alors respectivement :

- (001) FeS désaccord toutes les deux rangées du fer : 4,2 %;
- (012) FeS désaccord toutes les deux rangées du fer : 26,2 %;
- (011) FeS désaccord toutes les quatre rangées du fer : 15 %.

Une comparaison de ces valeurs avec celles indiquées dans la littérature pour ce type d'épitéxie montre qu'elles sont relativement moyennes, et Bardolle¹⁶ a fait remarquer que l'on en rencontre souvent de considérablement plus grandes. Les plans d'épitéxie trouvés ne présenteraient donc pas un grand degré de désaccord par rapport à la face (001) Fe, condition qui, bien qu'elle ne soit pas considérée comme essentielle dans ce type de croissance, demeure néanmoins favorable.

On peut donc résumer les résultats relatifs à l'épitéxie sur (001) Fe en disant que les trois plans trouvés pour FeS possèdent en commun la direction [100] FeS qui demeure parallèle à [100] Fe. Ils correspondent donc à une inclinaison progressive de la maille du sulfure qui pivote autour de cette direction.

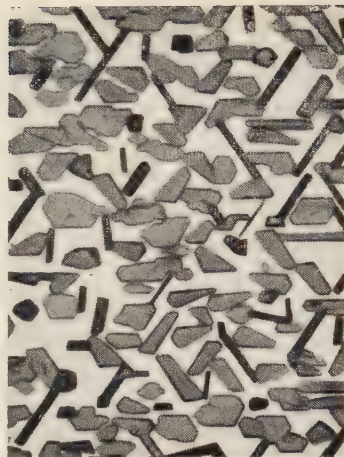
4.5. — EPITAXIE SUR LA FACE (011) DU FER

4.5.1. - Aspect micrographique et orientation des germes

L'aspect des germes ayant pris naissance sur une face (011) Fe peut être observé sur les micrographies optiques de la figure 12. On



× 650



× 650



× 650

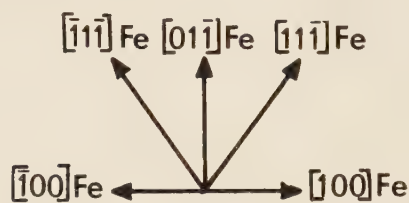


FIG. 12

Aspect des germes formés sur une face (011)Fe.

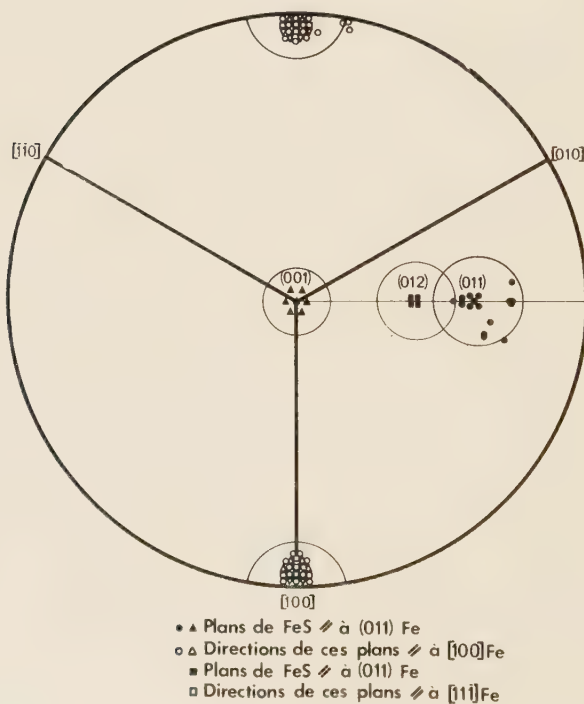


FIG. 13

Orientations des germes formés sur une face (011)Fe
rapportées à la projection stéréographique
(001) de FeS.

constate qu'il existe trois catégories de germes :

— Des germes ayant un aspect de losange ou d'hexagone;

— Des germes trapézoïdaux;

— Des germes en forme de bâtonnets allongés.

Les germes de la première catégorie, qui peuvent différer entre eux par leurs contours extérieurs, ne forment, en réalité qu'une même classe. Ce résultat sera confirmé par l'étude de leurs diagrammes de diffraction mais peut déjà être supposé à partir de leur examen micrographique. Ils possèdent une orientation unique par rapport au fer, les grands axes des losanges étant parallèles à une paire de côtés des hexagones. La comparaison des micrographies avec les diagrammes de Laue des cristaux montre qu'il s'agit de la direction $[100]\text{Fe}$ de la face $(011)\text{Fe}$.

Les germes en formes de trapèze possèdent également une orientation unique par rapport au fer, leurs axes de symétrie étant orthogonaux à la direction $[110]\text{Fe}$.

Enfin, les bâtonnets de la troisième catégorie croissent suivant deux directions symétriques par rapport à $[100]\text{Fe}$. Ce sont les directions $[\bar{1}\bar{1}1]\text{Fe}$ et $[11\bar{1}]\text{Fe}$.

On peut observer que les trois catégories de germes coexistent toujours, mais que leurs proportions relatives varient d'un point à l'autre de la surface, en particulier les bâtonnets de la troisième catégorie sont plus rares que les deux autres formes de croissance.

4.5.2. - Relations d'épitaxie des différents germes

Les diagrammes de diffraction provenant des trois types de germes ont donné un certain nombre de plans d'épitaxie possibles pour ces derniers. Comme pour la face $(001)\text{Fe}$, on a porté sur une projection stéréographique du réseau de sulfure de fer les pôles de ces plans et les directions du sulfure parallèles aux axes des germes (fig. 13).

La comparaison des diagrammes de diffraction et des images correspondantes montre immédiatement que les pôles des hexagones et losanges sont regroupés autour du pôle $(001)\text{FeS}$, ceux des trapèzes autour de

$(011)\text{FeS}$ et ceux des bâtonnets autour de $(012)\text{FeS}$.

Nous pouvons noter que ces trois pôles sont les mêmes que ceux déjà trouvés lors de l'étude de l'épitaxie sur la face $(001)\text{Fe}$ et que des cercles figurant des angles de 13 degrés tracés autour d'eux contiennent là encore tous les points obtenus.

Les directions des axes présentent, elles aussi, un regroupement autour de $[100]\text{FeS}$ comparable à celui trouvé dans le cas de $(001)\text{Fe}$, et un cercle figurant un angle de 10 degrés contient pratiquement toutes les directions.

Dans ces conditions (la précision des déterminations sera discutée plus loin), nous pouvons écrire les relations d'épitaxie des différents germes :

Hexagones : $(001)\text{FeS} // (011)\text{Fe}$ $[100]\text{FeS} // [100]\text{Fe}$
Losanges : $(011)\text{FeS} // (011)\text{Fe}$ $[100]\text{FeS} // [100]\text{Fe}$

Trapèzes : $(011)\text{FeS} // (011)\text{Fe}$ $[100]\text{FeS} // [100]\text{Fe}$

Bâtonnets : $(012)\text{FeS} // (011)\text{Fe}$ $\left\{ \begin{array}{l} [100]\text{FeS} // [\bar{1}\bar{1}1]\text{Fe} \\ [20\bar{1}]\text{FeS} // [1\bar{1}1]\text{Fe} \end{array} \right.$

On remarque que, dans le cas du plan $(012)\text{FeS}$, son orientation par rapport au fer n'a pas permis de choisir entre les deux relations proposées. On passe, en effet, d'une orientation à l'autre par une rotation de $2^\circ 45'$ et nous verrons que la précision obtenue est insuffisante pour permettre un tel choix. Signalons enfin que les relations obtenues sont valables à une rotation de $k\pi$ près autour d'un axe perpendiculaire à $(011)\text{Fe}$, résultat qui peut être contrôlé sur les micrographies.

4.5.3. - Degré de désaccord entre les plans en épitaxie

Plans $(001)\text{FeS}$ et $(011)\text{FeS}$.

Ces deux plans étaient déjà des plans d'épitaxie pour la face $(001)\text{Fe}$ où les directions $[100]$ du fer et du sulfure étaient également parallèles. Nous avons vu que le désaccord selon $[100]\text{Fe}$ est égal à 20 %. Dans la direction $[011]$, un calcul analogue à celui effectué pour $(001)\text{Fe}$ nous donne :

$(001)\text{FeS}$ désaccord toutes les rangées du fer, 47,6 %;

$(011)\text{FeS}$ désaccord toutes les trois rangées du fer, 8,7 %.

Il est évident que l'accord est bien meilleur pour le plan (011)FeS que pour (001)FeS, et le grand désaccord constaté pour (001)FeS peut expliquer l'existence des nombreux défauts et sous-joints observables dans les hexagones et losanges par microscopie optique ou électronique.

Plan (012)FeS.

La direction $[100]$ FeS coïncide maintenant avec $[\bar{1}\bar{1}1]$ Fe et le désaccord correspondant est égal à 27,6 %. La direction orthogonale à $[100]$ FeS n'est dense ni pour le fer, ni pour le sulfure, mais il est possible de calculer le désaccord dans la direction $[20\bar{1}]$ FeS qui est pratiquement parallèle à $[11\bar{1}]$ Fe. On trouve une valeur élevée : 77 %. Il apparaît donc que l'accord des plans (012)FeS sur (011)Fe est assez mauvais, et ceci semble justifier le fait que l'on rencontre plus rarement ce type de germe.

On peut résumer les résultats relatifs à l'épitaxie sur la face (011)Fe en disant que les plans de FeS en épitaxie sont les mêmes que ceux trouvés pour la face (001)Fe. D'eux d'entre eux, (001)FeS et (011)FeS, sont disposés de manière à ce que l'on ait toujours $[100]$ FeS // $[100]$ Fe. Le troisième (012)FeS est disposé de manière à ce que $[100]$ FeS soit parallèle à $[111]$ Fe. Dans ce dernier cas, on a alors un parallélisme des directions les plus denses en soufre et en fer dans les deux réseaux, mais le grand désaccord qu'entraîne cette disposition fait qu'on la rencontre plus rarement que les précédentes.

4.6. — EPITAXIE SUR LA FACE (111) DU FER

4.6.1. - Aspect micrographique et orientation des germes

L'aspect des germes ayant pris naissance sur une face (111)Fe peut être observé sur la micrographie de la figure 14.

On constate qu'il existe deux types de germes :

— des bâtonnets qui croissent dans trois directions faisant entre elles des angles approximativement égaux à 120° ;

— des germes triangulaires ou hexagonaux dont les côtés sont parallèles aux directions des bâtonnets.

La comparaison des micrographies et des diagrammes de LAUE du cristal de fer montre que les directions des axes des bâtonnets et des côtés des cristaux sont des directions $\langle 110 \rangle$ du fer.

Pour le plan (111)Fe, il s'agit de $[\bar{1}10]$, $[10\bar{1}]$, $[0\bar{1}1]$.

4.6.2. - Relations d'épitaxie des différents germes

Comme dans le cas des deux faces étudiées précédemment, les pôles des plans du sulfure parallèles à (111)Fe et les directions du sulfure

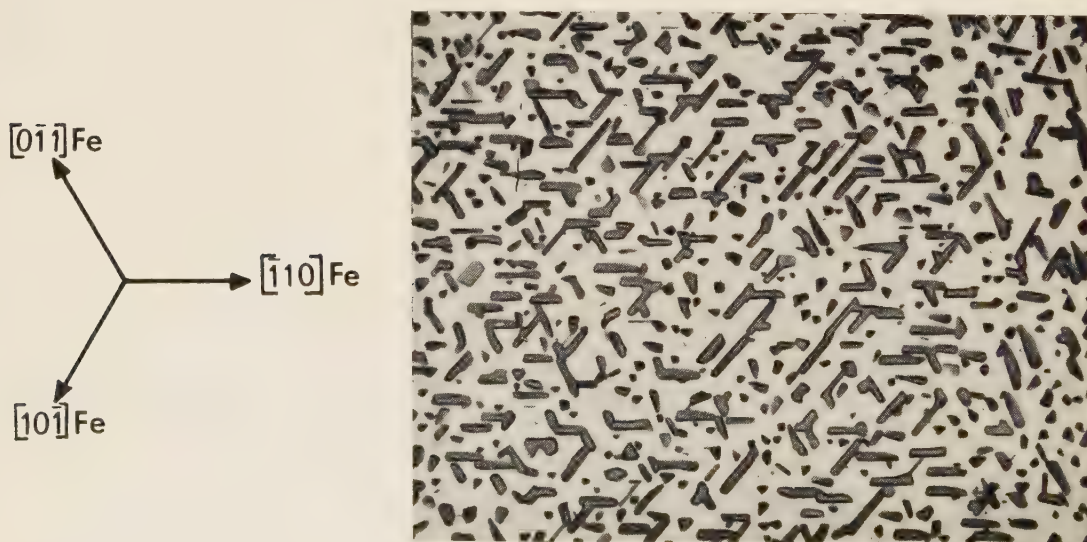


FIG. 14

Aspect des germes formés sur une face (111)Fe.

parallèles aux axes des germes ont été portés sur une projection stéréographique du réseau du sulfure de fer (fig. 15).

On constate que tous les pôles correspondant aux germes triangulaires et hexagonaux sont groupés autour du pôle (001)FeS et que la plus grande partie de ceux relatifs aux bâtonnets sont groupés autour du pôle (010)FeS.

Les directions sont rassemblées autour de $[100]$ FeS, comme cela a déjà été constaté lors de l'étude des faces (001)Fe et (011)Fe.

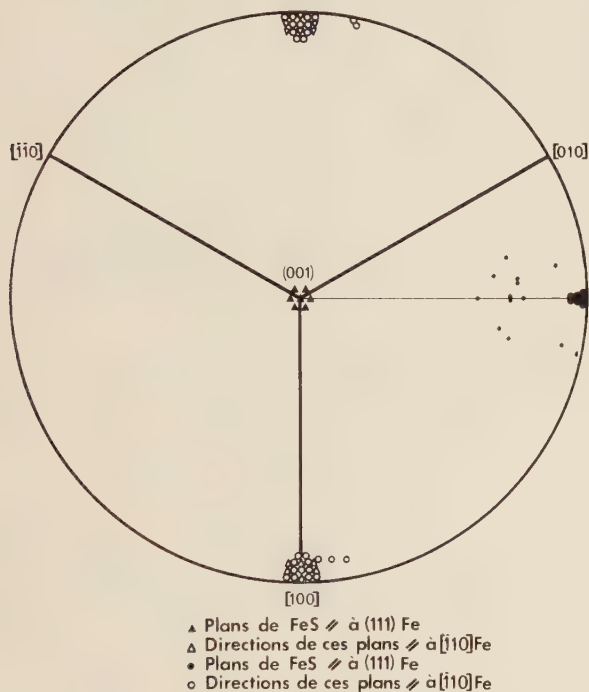


FIG. 15

Orientations des germes formés sur une face (111)Fe rapportées à la projection stéréographique (001) de FeS.

Nous pouvons donc écrire les relations d'épitaxie obtenues :

Bâtonnets : $(010)\text{FeS} // (111)\text{Fe}$ $[100]\text{FeS} // [\bar{1}10]\text{Fe}$

Triangles { $(001)\text{FeS} // (111)\text{Fe}$ $[100]\text{FeS} // [\bar{1}10]\text{Fe}$
 Hexagones }

Comme on peut le constater sur la micrographie de la figure 15, les directions $[\bar{1}10]\text{Fe}$, $[\bar{1}01]\text{Fe}$ et $[0\bar{1}1]\text{Fe}$ étant équivalentes, nous pouvons écrire les relations entre directions par rapport à une quelconque de ces directions du fer.

4.6.3. - Degré de désaccord entre les plans en épitaxie

Plan (010)FeS.

La direction $[100]\text{FeS}$ est maintenant parallèle à $[\bar{1}10]\text{Fe}$. Suivant cette direction, nous sommes conduits, pour pouvoir comparer entre eux des désaccords de mêmes signes, à considérer celui calculé en prenant deux sites du soufre pour un site du fer. On obtient alors un désaccord égal à 70 %. De même, dans la direction $[\bar{1}\bar{1}2]$, nous trouvons 68 %. Il est donc évident que l'épitaxie de (010)FeS sur (111)Fe se produit avec une mauvaise coïncidence des sites.

Plan (001)FeS.

Dans chacune des directions $\langle 100 \rangle \text{FeS}$, nous retrouvons un désaccord égal à 70 %. L'accord avec le plan (111)Fe est donc aussi mauvais que pour (010)FeS.

D'une façon générale, l'épitaxie de FeS sur (111)Fe entraîne donc l'existence d'un important désaccord entre les mailles du fer et du sulfure. Les directions $[100]\text{FeS}$ se disposent parallèlement aux directions $\langle 110 \rangle$, qui sont les plus denses de cette face, mais nous verrons que cette solution ne se rencontre que lorsqu'il n'y en a pas d'autre possible.

4.7. — EPITAXIE SUR LA FACE (112) DU FER

4.7.1. - But de cette détermination

L'étude de l'épitaxie face par face a montré que les orientations réciproques possibles pour le fer et le sulfure étaient multiples pour chaque face. Il n'existe donc pas une orientation unique de FeS par rapport à Fe, comme cela a été observé dans certaines études, telle celle d'Aminoff et Broome¹⁸ relative à l'épitaxie de ZnO sur ZnS.

Il est cependant important de savoir comment se modifient les positions relatives de Fe et de FeS lorsque la face cristallographique de Fe change progressivement. L'étude de l'épitaxie sur (112)Fe a été entreprise pour tenter de mieux connaître cette modification.

4.7.2. - Aspect micrographique et orientation des germes

La face (112)Fe possède deux directions cristallographiques orthogonales denses : $[\bar{1}10]$ et $[11\bar{1}]$. L'examen micrographique des germes formés sur cette face (fig. 16) et l'étude

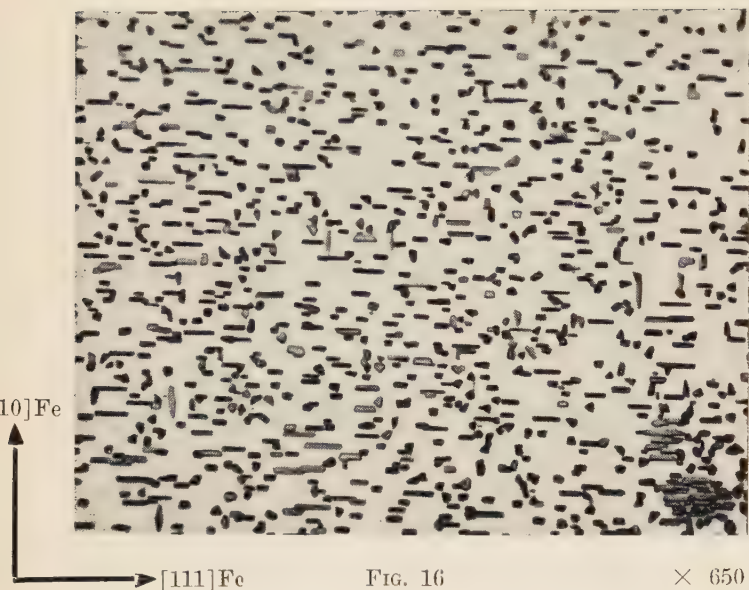


FIG. 16

× 650

Aspect des germes formés sur une face (112)Fe.

de leur orientation montrent que ceux-ci sont des bâtonnets croissant dans ces deux directions principales. Il faut toutefois noter que ceux qui sont parallèles à $[1\bar{1}1]$ sont beaucoup plus nombreux et qu'ils constituent parfois des amas de germes parallèles.

4.7.3. - Orientation des plans d'épitaxie observés

Nous n'avons examiné que peu de germes formés sur (112)Fe. Les pôles des plans parallèles à la face du fer ont été portés sur une projection stéréographique du réseau du sulfure de fer (fig. 17). On constate que l'on trouve des pôles correspondant à des plans déjà observés sur les autres faces, mais les points obtenus ne sont pas assez nombreux pour que l'on puisse écrire des relations d'épitaxie.

Les directions du sulfure parallèles aux axes des germes, également portées sur la projection stéréographique, sont regroupées dans la direction $[100]$ FeS. Cette direction est donc, suivant les germes étudiés, parallèle à $[1\bar{1}1]$ Fe ou $[\bar{1}10]$ Fe, résultat qui va permettre de confirmer le schéma général de croissance des germes de sulfure sur le fer.

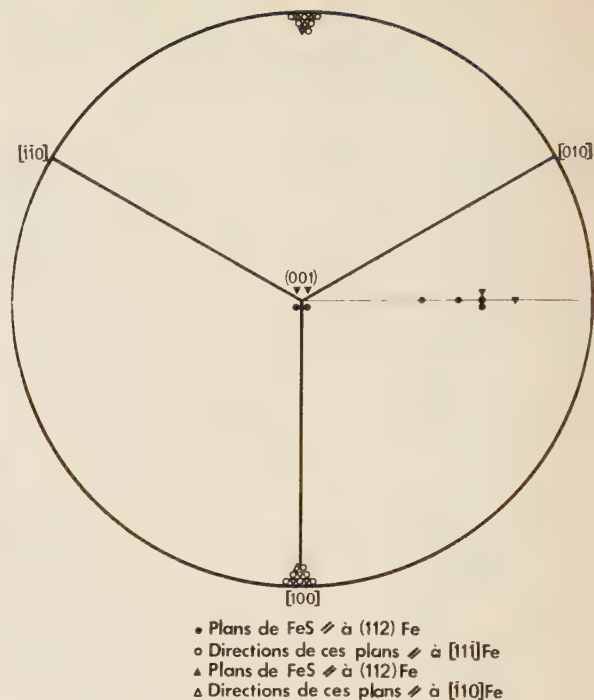


FIG. 17

Orientations des germes formés sur une face (112)Fe rapportées à la projection stéréographique (001) de FeS.

4.8. — PRÉCISION DES RELATIONS D'ÉPITAXIE OBTENUES

4.8.1. - Orientation des germes dans le microscope

La détermination de l'orientation des germes par rapport au faisceau électronique du microscope a pu être faite avec une précision de l'ordre du degré. En effet, la plupart des diagrammes de diffraction obtenus ne contenaient qu'une coupe unique de l'espace réciproque symétrique par rapport à la tache centrale. Nous avons pu vérifier expérimentalement que de tels diagrammes ne peuvent être observés que si la normale à la coupe ne fait avec le faisceau électronique qu'un angle inférieur à deux degrés. Une exception doit cependant être signalée : il s'agit des coupes $\langle 001 \rangle^*$. Dans ce cas, en effet, la position apparente des taches de diffraction n'est sensiblement modifiée que lorsque l'écart entre l'axe $\langle 001 \rangle^*$ et le faisceau électronique est supérieur à 10 degrés. On précise alors l'orientation des germes en leur faisant effectuer des rotations autour d'une direction $\langle 110 \rangle^*$. On note les angles de rotation successifs pour lesquels

apparaissent les différentes coupes simples de l'espace réciproque et on détermine la direction réellement parallèle au faisceau pour un angle de rotation nul.

Un certain nombre de diagrammes n'étaient pas symétriques et présentaient des taches intenses provenant de coupes voisines de l'espace réciproque. Quand plusieurs taches intenses appartiennent à au moins deux coupes différentes, il est possible, comme l'ont montré Ryder et Pitsch^{19, 20}, d'obtenir une meilleure estimation de la direction du cristal parallèle au faisceau. La figure 18 donnée à titre d'exemple montre une projection stéréographique de FeS sur laquelle les trois vecteurs de diffraction g_1 , g_2 , g_3 correspondent aux trois taches les plus intenses d'un diagramme. Ces vecteurs, pris deux à deux, définissent trois axes de zone voisins du faisceau électronique. Le point figuré en noir au centre du triangle de ces directions définit alors la direction du cristal réellement parallèle au faisceau électronique à un ou deux degrés près.

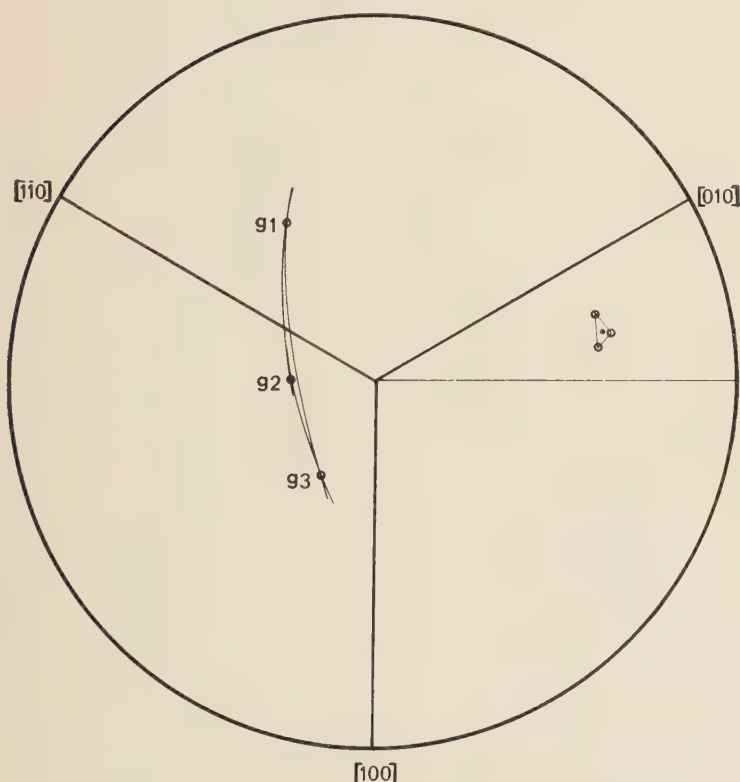


FIG. 18

Orientation d'un germe dont le diagramme de diffraction présente plusieurs coupes différentes.

4.8.2. - Origine et importance des erreurs commises

L'orientation des germes dans le microscope ne pouvant être à l'origine d'erreurs importantes, il nous reste à examiner les autres causes pouvant avoir entraîné une imprécision dans la détermination des relations d'épitaxie relatives aux faces simples du fer.

Celles-ci sont de deux sortes :

— Les germes examinés ont pris naissance sur une surface dont l'orientation n'était pas exactement celle que l'on étudiait.

— Les germes formés sur une face correctement taillée étaient examinés dans une position défectueuse par suite des manipulations nécessaires pour leur transfert dans le microscope.

Examinons quelles incidences ces deux types d'erreurs peuvent avoir eu sur les résultats :

L'orientation des cristaux taillés a été contrôlée par des diagrammes de Laue. Cependant, plusieurs polissages ayant parfois été nécessaires, nous n'avons pas toujours contrôlé l'orientation après chaque abrasion. De plus, les polissages électrolytiques arrondissent les échantillons et il n'était pas toujours possible de choisir la région des échantillons d'où provenaient les germes examinés. Il semble que les deux opérations, taille + polissage, peuvent avoir entraîné des erreurs allant jusqu'à 5 ou 6 degrés.

L'orientation des germes dans le microscope peut avoir été défectueuse par suite de leur décollement de la réplique de carbone ou d'une légère inclinaison de celle-ci par rapport à l'axe du faisceau électronique par suite d'un manque de planéité. La désorientation résultante est difficile à chiffrer mais elle ne semble pas devoir être supérieure à la précédente.

Comme l'a montré l'examen des projections stéréographiques, les pôles trouvés sont presque tous groupés dans des cercles de 6 degrés autour des pôles principaux et ils le sont tous dans des cercles de 13 degrés. Les directions sont également regroupées dans des cercles de 10 degrés. De tels écarts peuvent s'expliquer à partir des deux causes précédentes.

Nous avons constaté, d'autre part, que, dans la plupart des cas, lorsque les directions trouvées pour les germes sont légèrement écartées de $[100]\text{FeS}$, elles se trouvent sur un grand cercle de la projection passant par la direction

[100]FeS et les pôles trouvés pour les plans des diverses coupes qui leur correspondent, les angles entre les directions et les pôles étant égaux à 90 degrés.

Il est alors facile de démontrer que les directions trouvées sont des projections de [100]FeS sur le plan moyen des coupes de FeS. Suivant le type d'erreur commise, cela signifie :

— Si la face du cristal était mal taillée, que celle-ci était en réalité formée de terrasses comportant des directions denses le long desquelles [100]FeS s'est disposé comme sur la face taillée exactement.

— Si la réplique ou le germe était mal orienté, que la direction [100]FeS peut être une des directions d'épitaxie du germe sans que cela permette de dire qu'elle l'est effectivement.

Dans le cas de l'épitaxie sur le plan (111)Fe, nous trouvons un certain nombre de pôles assez éloignés du pôle (010)FeS. L'examen des micrographies optiques montre alors que les directions de croissance des bâtonnets ne font pas entre elles des angles de 120 degrés, mais, suivant les cas, des angles de 110 degrés ou de 130 degrés. Nous devons donc en conclure que, dans ce cas, l'erreur due au taillage a été plus importante et la désorientation nécessaire pour expliquer de tels écarts entre les directions de croissance, qui sont alors les projections des directions denses sur la face, suffit pour expliquer l'existence d'un certain nombre de pôles éloignés de (010)FeS.

D'un façon générale, le rôle déterminant de la direction [100]FeS qui est pratiquement présente dans toutes les relations d'épitaxie trouvées est parfaitement démontré. Les pôles étant nécessairement situés à 90 degrés de cette direction sont alors obligatoirement situés sur le grand cercle passant par la direction [120]FeS. Si nous joignons à ce résultat le fait qu'il est peu probable que l'épitaxie puisse avoir lieu sur un plan de très faible densité et que ceux que nous avons trouvés sont effectivement les plus denses en soufre, nous sommes amenés à considérer que, malgré les causes d'imprécision que nous avons décrites, les relations d'épitaxie données sont vraiment correctes.

4.9. — CONCLUSIONS

Les relations d'épitaxie obtenues pour les différentes faces sont rassemblées dans le

tableau II. Son examen permet de faire les observations suivantes :

Le résultat le plus évident est le rôle joué par la direction [100]FeS dans l'orientation des germes de sulfure en formation. Elle est, en effet, présente dans tous les plans d'épitaxie trouvés et est pratiquement toujours parallèle à une ou plusieurs directions denses du fer pour chaque face étudiée.

TABLEAU II

Relations d'orientation Fe-FeS

FACES du fer étudiées	PLANS de FeS parallèles aux plans du fer	RELATIONS entre les directions des deux réseaux
(001) Fe	(001) FeS	[100]Fe // [100] FeS
	(001) FeS	[100]Fe // [100] FeS
	(001) FeS	[100]Fe // [100] FeS
(011) Fe	(011) FeS	[100]Fe // [100] FeS
	(011) FeS	[100]Fe // [100] FeS
	(012) FeS	[111]Fe // [100] FeS [111]Fe // [201] FeS
(111) Fe	(012) FeS	[110]Fe // [100] FeS
	(010) FeS	[110]Fe // [100] FeS

Cette direction est celle du sulfure ne contenant que du soufre qui présente la plus forte densité atomique, et quand un des plans d'épitaxie trouvés contient une telle rangée d'atomes du soufre il ne contient que du soufre. Ces plans d'épitaxie sont, par ailleurs, les plus denses à posséder une telle direction et ils sont aussi les plus denses en soufre du réseau de FeS.

En ce qui concerne les directions du fer, nous constatons que les directions $\langle 100 \rangle$ FeS se disposent parallèlement à des directions denses avec l'ordre de « préférence » suivant :

$$\langle 100 \rangle \text{Fe}, \langle 111 \rangle \text{Fe}, \langle 110 \rangle \text{Fe}$$

Cette « préférence » apparaît sur les faces où plusieurs de ces directions sont présentes : sur (011)Fe on ne trouve $\langle 100 \rangle$ FeS que suivant $\langle 100 \rangle$ Fe et rarement $\langle 111 \rangle$ Fe. Sur (112)Fe, on trouve que $\langle 100 \rangle$ FeS est le plus souvent parallèle à $\langle 111 \rangle$ Fe et parfois à $\langle 110 \rangle$ Fe.

Par contre, sur (111)Fe où il n'y a que des directions $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ FeS est alors parallèle aux directions de ce type. Il faut enfin remarquer que le classement des directions préférentielles est le même que celui des désaccords correspondants, tels que nous les avons calculés, résultat qui justifie le classement trouvé.

Dans ces conditions, on peut proposer le schéma de croissance des germes suivant :

On suppose que l'on part d'une couche d'atomes adsorbés reconstruite telle qu'elle a été définie par Oudar²¹. Il existe alors, en général, une légère variation de paramètre entre le composé bidimensionnel formé et le

composé tridimensionnel. D'après les résultats obtenus, la formation du composé tridimensionnel débiterait le long des directions denses en fer de chaque face étudiée présentant avec $\langle 100 \rangle$ FeS le plus faible désaccord. Elle correspondrait à une modification du paramètre du composé bidimensionnel accompagnant un début de croissance en épaisseur par rapport à la monocouche adsorbée. Un tel réarrangement se produirait ainsi suivant des rangées parallèles et l'espacement de ces premières rangées $\langle 100 \rangle$ FeS déterminerait le plan d'épitaxie du germe en formation. La topographie de la surface du métal à l'échelle atomique (terrasses, marches et crans : modèle T.L.K.) pourrait alors jouer un rôle déterminant dans le choix de ce plan.

V - Etude de la structure des germes

5.1. — INTRODUCTION.

Nous avons déjà signalé que l'examen des diagrammes de diffraction électronique obtenus à partir des germes de sulfure montre qu'ils sont plus complexes que ceux qui correspondraient à la seule structure type NiAs-B8, employée pour décrire les relations d'orientation de FeS sur Fe.

On observe, en effet, de nombreuses taches et traînées supplémentaires, qui ne peuvent s'expliquer qu'en supposant la présence simultanée de plusieurs phases. Le but de ce chapitre est d'étudier la nature et la répartition de ces phases.

Les germes formés à 700 °C, dans des conditions déjà précisées, ont été refroidis rapidement jusqu'à la température ambiante dans l'atmosphère qui avait servi à sulfurer les échantillons. Ils ont ensuite subi les opérations de décollement, puis ils ont été observés en microscopie électronique par transmission.

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus en travaillant en aires sélectionnées, ce qui nous a permis, en utilisant un petit diaphragme de sélection, d'étudier les germes un par un et d'éliminer les taches ou effets qui pourraient provenir des germes voisins.

5.2. — DIAGRAMMES DE DIFFRACTION RÉSEAU RÉCIPROQUE.

5.2.1. - Méthode d'examen.

Le réseau formé par les taches des diagrammes de diffraction ayant la disposition correspondant à l'espace réciproque de la maille B8, a déjà été utilisé pour établir les relations d'épitaxie fer-sulfure à haute température. Il sera à nouveau utilisé dans ce chapitre, comme réseau de référence, pour nous permettre de donner une description complète de l'espace réciproque.

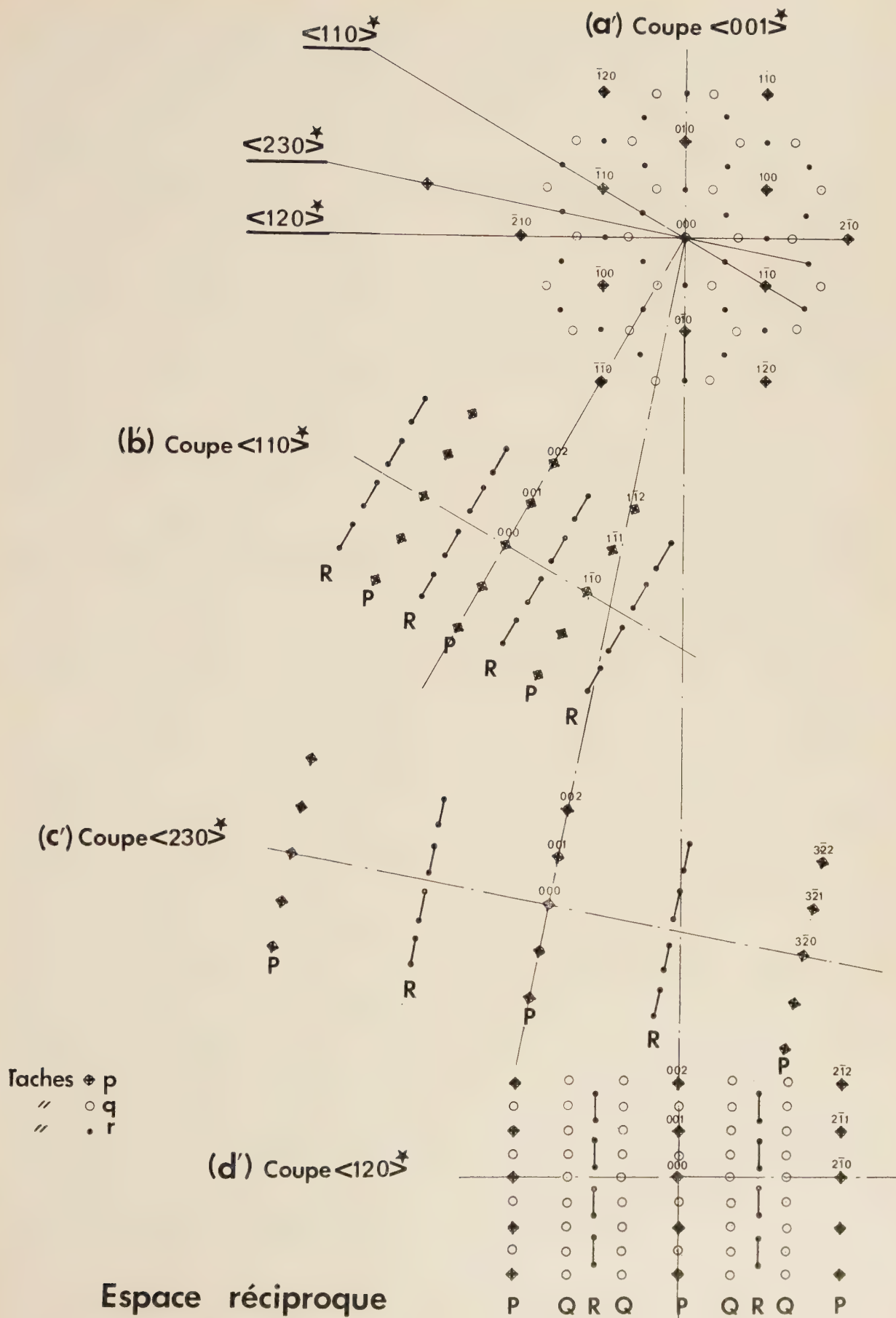
Sauf indication contraire, tous les indices seront donnés par rapport aux axes $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ et $\vec{c}$ de la maille B8, et par rapport aux axes $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*$ et $\vec{c}^*$ correspondants de l'espace réciproque (voir fig. 9).

Une exploration systématique du réseau réciproque du sulfure de nos germes a été effectuée à partir de cristaux qui possédaient au départ une des deux orientations suivantes :

- $\vec{c}$ orthogonal au faisceau électronique;
- $\vec{c}$ parallèle au faisceau électronique.



FIG. 19.
Diagrammes de diffraction électronique.
Espace réciproque



Dans le premier cas, nous avons orienté l'axe $\vec{c}$ parallèlement à l'axe de rotation de la platine goniométrique de notre microscope, ce qui nous a permis d'obtenir, par rotation autour de cet axe, les coupes $\langle hko \rangle^*$ de l'espace réciproque.

Dans le deuxième cas, c'est une direction du type $\langle 100 \rangle$ que nous avons orientée parallèlement à l'axe de rotation de la platine goniométrique.

Les rotations autour de cet axe nous ont alors donné les coupes de l'espace réciproque contenant des vecteurs du type $\vec{a}_1^* + \vec{a}_2^*$.

Diverses indications concernant ces séries de coupes sont données en annexe.

5.2.2. - Description de l'espace réciproque de notre sulfure.

Nous avons vu, au chapitre III, que les mailles des diverses phases intervenant dans le diagramme des pyrrhotines sont hexagonales, et dérivent toutes de la maille hexagonale B8. On sait, d'autre part, que le réseau réciproque d'un réseau hexagonal est aussi un réseau hexagonal.

Les coupes les plus importantes de l'espace réciproque du sulfure de nos germes sont rassemblées à la figure 19. A chaque coupe a été associé un schéma permettant de décrire les différentes catégories de taches observées.

La figure 19 *a* correspond à la coupe $\langle 001 \rangle^*$ du réseau réciproque de B8 (réseau de référence). Le schéma correspondant (fig. 19 *a'*) montre que cette coupe peut être décrite comme résultant de la superposition des coupes $\langle 001 \rangle^*$ de plusieurs mailles hexagonales.

— La coupe $\langle 001 \rangle^*$ du réseau réciproque de B8 correspond aux taches figurées par des croix que nous appellerons taches *p*.

— Une deuxième coupe correspond aux taches figurées par des cercles, que nous appellerons taches *q*.

— Une troisième coupe correspond aux taches figurées par des points, que nous appellerons taches *r*.

On remarque immédiatement que les réseaux des taches *q* et des taches *r* ont en commun certaines taches : ce sont précisément les taches *p*.

On remarque également que les taches *q* sont notablement plus intenses que les taches *r*, ce qui permet de les distinguer directement sur le diagramme de diffraction (fig. 19 *a*).

Les figures 19 *b* à 19 *d* montrent que l'on peut décrire complètement l'espace réciproque de notre sulfure en associant des droites orthogonales à la coupe précédente passant par chacune des taches *p*, *q* et *r*. On obtient ainsi un espace composé de colonnes parallèles à l'axe $\vec{c}$ comportant chacune des taches ou des traînées, dont les divers aspects peuvent être observés sur les coupes $\langle hko \rangle^*$ de la figure 19.

Ces colonnes peuvent être classées en trois catégories liées aux trois sortes de taches *p*, *q*, *r* que nous venons de décrire.

Aux taches du type *p* correspondent des colonnes repérées P composées de taches d'inégale intensité. Il faut noter de suite que les colonnes P comportent plusieurs sortes de taches. Certaines, du type *p*, sont repérées par une croix et correspondent au réseau réciproque de B8. Les autres taches sont liées à l'existence de surstructures dans le sulfure des germes, et leur origine sera expliquée en 5-2-3.

Aux taches du type *q* correspondent les colonnes repérées Q. Ce sont des colonnes de taches d'égale intensité.

Aux taches du type *r* correspondent des colonnes repérées R, composées de traînées allongées dans le sens de la colonne. Ces traînées sont disposées de manière dissymétrique par rapport à des taches de faible intensité. L'examen de ces colonnes semble montrer que les taches *r* ne devraient pas être visibles dans la coupe $\langle 001 \rangle^*$. On ne remarque, en effet, aucune intensité au niveau des taches $\langle hko \rangle^*$ dans les colonnes R, sur la coupe de la figure 19 *d*. En réalité, plusieurs causes peuvent expliquer la présence de ces taches dans la coupe $\langle 001 \rangle^*$. On peut penser, par exemple, que l'intensité des traînées des colonnes R n'est pas vraiment nulle dans le plan de la coupe $\langle 001 \rangle^*$, et que celle qui subsiste suffit pour donner des taches faibles (ces taches sont effectivement faibles). On peut penser également que la coupe $\langle 001 \rangle^*$ n'a pas été examinée dans une position rigoureusement orthogonale au faisceau électronique, mais que c'est une coupe très légèrement inclinée que l'on a réellement photographiée (on arrive, en inclinant le cristal, à diminuer l'intensité des taches *q*, mais jamais à les effacer totalement). Il faut enfin consi-

dérivé que la coupe $\langle 001 \rangle^*$ a été obtenue à partir de germes très minces dans la direction $\vec{c}$, ce qui a provoqué un allongement de toutes les taches dans cette direction, pouvant lui aussi justifier la présence des taches r .

Nous noterons enfin, pour terminer cette description, l'absence de traînées dans les colonnes du type P.

5.2.3. - Interprétation des observations

L'examen de l'origine des différentes taches et traînées que nous venons de décrire nous conduit à superposer les réseaux réciproques correspondant à diverses mailles pouvant exister dans notre sulfure, puis à discuter la présence des phases possédant de telles mailles.

La première maille, dont on peut envisager l'existence, est celle de la phase β_1 (FeS stoechiométrique). Nous avons vérifié que le réseau formé par les taches p et q réunies possède la géométrie et les dimensions du réseau réciproque de la surstructure de FeS. Les taches des colonnes P qui ne sont pas des taches p appartiennent à ce réseau.

La deuxième maille pouvant exister est la maille type NiAs-B8. Nous avons vu que les taches p correspondent au réseau réciproque de cette maille qui a été choisi comme réseau de référence.

Nous venons de voir, d'autre part, que les taches p font également partie du réseau réciproque de la maille de FeS.

Ceci nous empêche donc de conclure à partir du seul examen des diagrammes de diffraction quant à l'existence d'une phase possédant cette maille en plus de la phase FeS. En effet, l'observation des intensités relatives des diverses taches en diffraction électronique ne permet pas de lever cette indétermination, car ces intensités ne sont pas seulement fonction des valeurs des facteurs de structure pour les réflexions étudiées, mais aussi, comme le montre la « théorie dynamique », des interactions entre les faisceaux électroniques transmis et diffractés.

Les mailles dont on a envisagé l'existence jusqu'ici expliquent la présence des colonnes P et Q.

Or, la présence des taches et traînées des colonnes R implique nécessairement l'existence d'une autre structure que celles de FeS et B8.

En effet, ces taches et traînées ne peuvent pas correspondre à elles seules au réseau réciproque d'une structure complète, et il faut obligatoirement leur adjoindre certaines taches des autres colonnes, en particulier la colonne $\vec{c}$, c'est-à-dire une colonne du type P.

Nous remarquons alors, en considérant les droites support des colonnes P et R réunies, qu'elles sont disposées de façon à correspondre dans l'espace réel à un motif hexagonal dont le paramètre suivant $\vec{a}_1$ ou $\vec{a}_2$ serait égal à $|\vec{a}| = 2a$.

Une difficulté dans l'interprétation des traînées des colonnes R provient de l'absence apparente de traînées dans les colonnes P.

On peut expliquer cela de plusieurs manières : ou bien la phase inconnue responsable de la formation des traînées a une structure entraînant une extinction des traînées dans les colonnes P, ou bien ces traînées n'apparaissent pas dans ces colonnes par suite de leur insuffisance de contraste.

On peut observer, d'autre part, que les traînées dans les colonnes R étant parallèles à $\vec{c}$, la structure responsable de leur formation est plane et orthogonale à $\vec{c}$. Il faut enfin considérer que la phase étudiée ne peut être que lacunaire. Elle ne peut, en effet, être confondue avec FeS stoechiométrique, et l'absence de taches du fer montre qu'elle est du type Fe_xS ($x < 1$). Les renseignements bibliographiques montrent qu'elle contient alors des lacunes de fer.

Par analogie avec le modèle présenté par Bertaut pour Fe_7S_8 , nous sommes conduits à penser que les traînées observées sont dues à un ordre des lacunes, lesquelles se rassembleraient dans des plans (001) suivant un motif très proche de celui de la figure 8a. Ceci permettrait, en effet, d'expliquer l'existence du motif hexagonal de paramètre $|\vec{a}| = 2a$, dont nous avons parlé ci-dessus. L'existence des traînées proviendrait alors d'un désordre dans l'empilement des plans lacunaires qui seraient rassemblés sous forme de petites zones aplaties.

Nous pouvons dire en résumé que l'examen des diagrammes de diffraction nous a permis

de démontrer la présence dans nos sulfures de la phase FeS.

L'existence des traînées prouve qu'il y a au moins une deuxième phase. L'existence possible, mais non démontrée, d'une phase à maille type NiAs ne suffirait pas, elle non plus, à expliquer la présence des traînées. L'existence de ces dernières est donc attribuée à un ordre des lacunes de fer, qui seraient rassemblées dans des plans (001) suivant un motif voisin de celui proposé par Bertaut pour Fe_7S_8 . Ces plans rassemblés sous forme de petites zones aplaties seraient responsables de la formation des traînées.

5.3. — RÉPARTITION DES DIVERSES PHASES.

5.3.1. - Méthodes d'observation.

Les germes étant suffisamment minces, ils ont pu être observés directement en transmission. On a pu obtenir ainsi des images en fond clair. Celles-ci ont été comparées à des images en fond sombre. En effet, il est facile en microscopie électronique d'observer quelles sont les parties d'une lame mince qui sont responsables de la formation d'une des taches d'un diagramme de diffraction. Il suffit pour cela de former une image en fond sombre à partir du faisceau diffracté qui produit cette tache par déplacement du diaphragme de contraste. Si cette image n'est produite que par une phase déterminée, seules les parties de la lame où cette phase est présente donneront une image claire, le reste de l'image restant sombre.

Il faut noter que nos germes étaient rarement très plans et que, dans ces conditions, seule une frange correspondant à la partie du cristal en position de Bragg était éclairée.

5.3.2. - Répartition observée.

La figure 20 montre le type de contraste que l'on observe en fond clair sur des germes orientés de manière à ce que l'axe $\vec{c}$ soit dans le plan de la figure. On constate qu'il existe des stries parallèles alternativement claires et foncées. Ces stries sont toutes orthogonales à l'axe $\vec{c}$ du cristal examiné. On constate également la présence de dislocations qui traversent les stries parallèles.

On trouve enfin que nos germes n'étant pas plans, il existe de nombreux contours d'extinction (image en n ondes) qui rendent ces images difficilement utilisables.

L'examen systématique de nos germes en fond sombre nous a permis une identification des zones correspondant aux diverses phases. La phase la plus aisément identifiable est la phase FeS. Nous avons vu, en effet, que celle-ci possède les taches q : taches q qui lui sont spécifiques.

La figure 21 *a* montre les images en fond sombre obtenues à partir d'une de ces taches isolée sur une coupe $\langle hko \rangle^*$. On observe un contraste similaire à celui déjà vu en fond clair, mais beaucoup plus accentué. Les stries alternativement brillantes et sombres sont

orthogonales à l'axe $\vec{c}$ et, comme elles ont le même aspect quelle que soit la colonne Q ou la colonne P sur laquelle on a choisi la tache à partir de laquelle on forme l'image, on en déduit que les stries brillantes, figurant l'emplacement de la phase FeS, représentent des

plaquettes orthogonales à l'axe $\vec{c}$. Ces plaquettes alternent avec les plaquettes d'aspect sombre correspondant aux autres phases obligatoirement lacunaires qui peuvent être présentes.

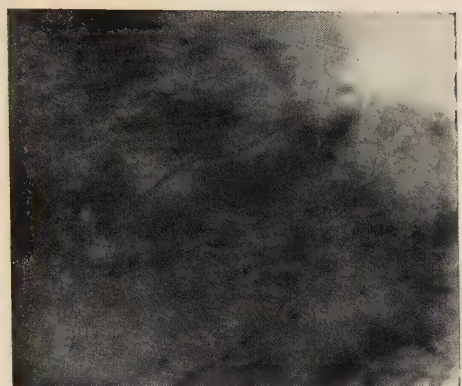
Les dislocations qui étaient déjà visibles en fond clair sont toujours visibles en fond sombre, et on remarque qu'elles traversent les plaquettes claires et sombres sans être perturbées, ce qui démontre que les diverses phases en présence n'ont que de faibles différences de structure.

Nous avons ensuite formé des images en fond sombre à partir des taches du type p . Nous avons vu que ces taches sont communes à la phase FeS et aux autres phases lacunaires éventuellement présentes.

Le contraste obtenu (voir fig. 21 *b*) est très voisin de celui observé en fond clair. Ceci est parfaitement logique, car, dans la mesure où ces taches appartiennent effectivement à plusieurs phases, celles-ci doivent toutes être éclairées, mais avec des intensités variables dépendant de leurs structures, de leur pouvoir absorbant, etc.

Les divers contrastes observés en fond clair, en fond sombre sur les taches de FeS et en fond sombre sur les taches communes aux diverses phases sont donc parfaitement compatibles.

Nous avons enfin tenté d'obtenir des images en fond sombre à partir des taches du type r

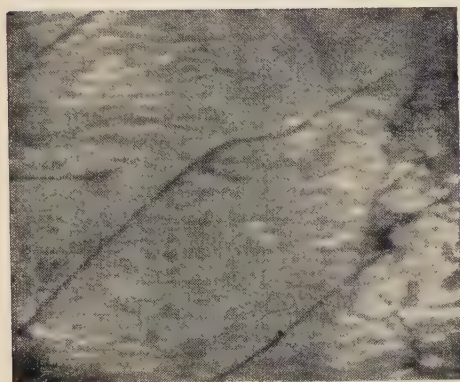


× 103 400



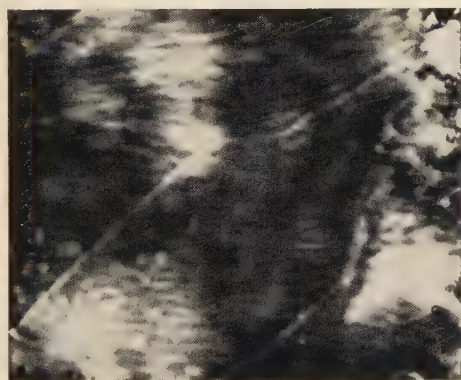
FIG. 20

Contraste observé en fond clair.



× 103 400

(a) Image formée à partir d'une tache q spécifique de la phase FeS

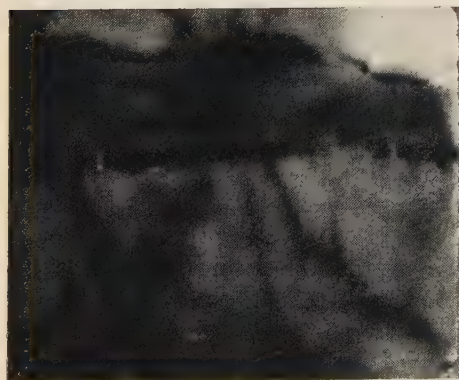


× 103 400

(b) Image formée à partir d'une tache p commune à la phase FeS et à la phase lacunaire

FIG. 21

Contraste observé en fond sombre.



× 103 400



FIG. 22

Contraste observé en fond clair après chauffage.

et des traînées de diffusion qui passent par elles. Cela s'est révélé très difficile à cause du manque de luminosité de ces taches et de ces traînées qui empêchait toute observation.

En réalité, il était théoriquement possible d'augmenter cette luminosité en augmentant le courant du faisceau électronique, mais il se produisait alors très rapidement un échauffement des échantillons qui entraînait une modification de leur structure. Nous observions, en particulier, une disparition immédiate des taches spécifiques de la surstructure de FeS, et du contraste dû aux plaquettes dans lesquelles cette phase était rassemblée (fig. 22). Ceci est d'ailleurs normal si on considère que le point de transformation de cette phase est au maximum à 180 °C, température facile à atteindre localement dans un matériau assez peu conducteur.

Nous observions aussi que les traînées des colonnes de type R étaient progressivement remplacées par des taches fines, phénomène qui correspondait certainement à une modification lente de l'ordre des lacunes ou des plans riches en lacunes. Comme nous ignorions la température à laquelle se trouvaient nos germes, nous n'avons pas poursuivi nos investigations lors du chauffage, et nous avons repris l'étude après refroidissement. On constatait alors sur les diagrammes de diffraction que la phase FeS réapparaissait et que les taches qui avaient remplacé les traînées lors du chauffage se maintenaient à température ambiante.

Ceci nous a permis d'observer en fond sombre la phase FeS et la phase responsable de la formation des taches fines remplaçant les traînées. La figure 23 *b* montre une image en fond sombre obtenue à partir d'une tache de FeS; et la figure 23 *c*, l'image obtenue à partir d'une tache ayant remplacé une traînée.

On voit que les parties claires des deux images sont complémentaires, ce qui démontre que les traînées ou les taches qui leur ont succédé proviennent bien de la phase complémentaire des plaquettes de FeS. On observe ainsi, qu'après chauffage et refroidissement, les plaquettes de FeS sont notablement plus épaisses que dans leur état initial. Ceci suggère que leur faible épaisseur dans l'état initial était probablement liée à la croissance épitaxique et aux contraintes qui en résultent.

Il faut enfin noter que le phénomène de disparition et de retour des plaquettes est reproductible au cours de cycles de chauffage et refroidissement successifs identiques.

5.3.3. - Conclusions.

Les observations en fond clair et en fond noir nous ont permis de confirmer les résultats obtenus par diffraction : à la température ambiante, il existe dans nos germes de sulfure au moins deux phases : une phase FeS rassemblée en plaquettes orthogonales à l'axe *c* et, dans le volume complémentaire, une ou plusieurs phases lacunaires. Il n'est pas possible de conclure sur l'existence parmi ces phases lacunaires d'une phase présentant la structure type NiAs-B8. Il est par contre démontré qu'il existe au moins une phase lacunaire partiellement ordonnée, le degré d'ordre dépendant du traitement thermique subi par la phase considérée.

5.4. — DISCUSSION.

Les conclusions de ce chapitre entraînent un certain nombre de questions. Nous pouvons nous demander tout d'abord pourquoi nos germes ne se formaient pas avec la composition stoechiométrique ?

Cela peut provenir de la composition de l'atmosphère telle que nous la préparions et du fait que nous n'attendions jamais que les germes soient en équilibre avec une atmosphère confinée. Les résultats de Burgmann²² sur la composition des pyrrhotines Fe_xS en équilibre dans une atmosphère SH₂/H₂ déterminée ne sont donc pas applicables à nos expériences.

De plus, les caractères propres du phénomène de germination peuvent avoir influé sur la composition des germes.

Quoi qu'il en soit, pour une composition donnée, nous pouvons considérer que nous étions en présence d'un système ternaire fer-soufre-lacunes. Les équilibres de tels systèmes ont été étudiés par Wagner et Schottky²³, et des développements récents ont été donnés par divers auteurs.

Le fait que notre sulfure se décompose en au moins deux phases est compatible avec le diagramme proposé par Gronvold et Haraldsen (fig. 6). Nous avons vu que ce diagramme possède une région biphasée correspondant au mélange de β_1 (FeS stoechiométrique) et β_2 (phase possédant une structure B8).

La présence de FeS stoechiométrique semble montrer que nos germes avaient une composition correspondant à ce domaine (Fe_xS avec

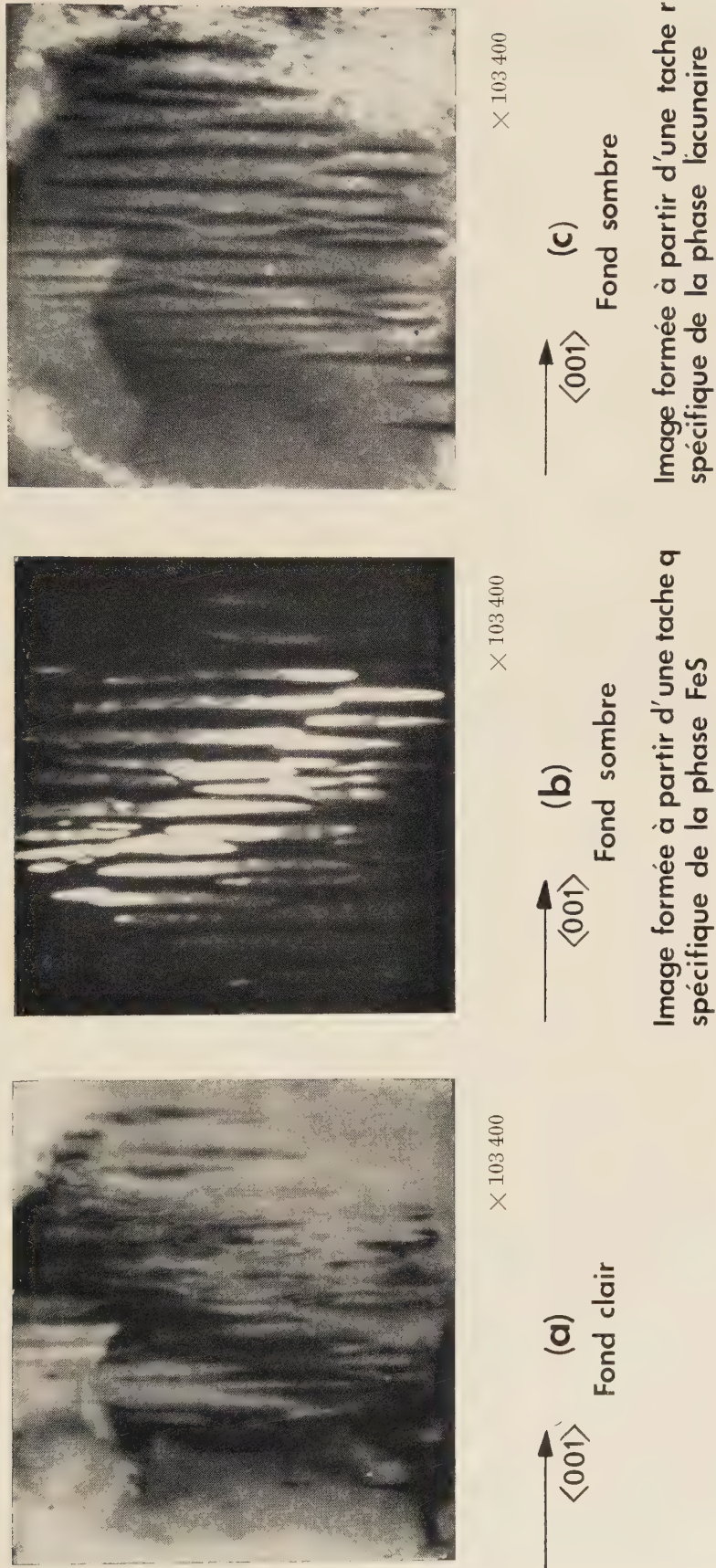


Fig. 23

Contraste observé après chauffage et refroidissement des germes.

$0,926 < x < 1$). Certaines difficultés apparaissent, cependant, quand nous comparons la phase complémentaire de FeS avec la phase β_2 du diagramme. Gronvold et Haraldsen ont considéré que β_2 possède une structure B8.

Nous avons observé pour notre part que le volume complémentaire des plaquettes de FeS peut contenir une phase à structure B8 et une phase lacunaire partiellement ordonnée, ou cette dernière seule. Plusieurs cas peuvent donc être envisagés.

Si le diagramme de Gronvold et Haraldsen est exact, notre sulfure n'était pas à l'équilibre, et l'existence d'une phase lacunaire ordonnée était due à la trempe de nos échantillons.

Si la phase d'équilibre à la température ambiante est une phase ordonnée, le diagramme de Gronvold et Haraldsen est inexact. Dans cette hypothèse, il est d'ailleurs probable que nous n'étions pas non plus à l'équilibre et qu'un degré d'ordre plus grand que celui que nous observions pourrait être atteint. Tout ceci est encore compliqué par les observations de Yund et Hall⁸, qui semblent suggérer, dans le diagramme qu'ils proposent, que les phases β_2 et β' sont de même nature (structure lacunaire ordonnée).

La structure de la phase β' est, elle aussi, très incertaine. D'après Gronvold et Haraldsen, elle est du type B8, mais nous venons de voir que, d'après Yund et Hall, elle posséderait une surstructure due aux lacunes.

Nos observations semblent montrer qu'il existe dans ce domaine une surstructure, et elles sont en assez bon accord avec celles de Yund et Hall.

En réalité, nous avons observé diverses configurations possibles pour les taches provenant de la surstructure de β' , l'une d'entre elles coïncidant avec l'ordre trouvé par Bertaut pour Fe_7S_8 . Nous avons également pu montrer que cette phase est complexe, et des observations en fond sombre à partir de diverses taches de la surstructure ont montré que le volume complémentaire des plaquettes de FeS est, soit composé de plusieurs phases, soit d'une seule pouvant occuper différentes orientations.

Nous n'avons cependant pu mener cette étude à terme faute de connaître les conditions exactes dans lesquelles nous opérons : concentration en lacunes et température étant inconnues.

On peut donc conclure cette discussion en disant qu'il reste certainement un travail important à faire pour connaître parfaitement le diagramme des pyrrhotines. Cette étude devrait donc être reprise à partir d'échantillons de sulfure massifs de compositions bien connues, traités à des températures et pendant des temps déterminés. Il serait nécessaire de mener l'étude conjointement par rayons X et par microscopie électronique pour déterminer les structures présentes et la disposition des phases correspondantes.

VI - Etude de la croissance des germes

6.1. — CONDITIONS DE L'ÉTUDE.

Les résultats des chapitres précédents ont montré le rôle essentiel joué par les questions d'orientation dans le processus de croissance des germes de sulfure. Une étude de la croissance de ces germes devrait donc comporter une analyse face par face du phénomène, ce qui supposerait que l'on dispose de tôles monocristallines présentant les orientations principales du fer.

Pratiquement, il est difficile d'obtenir des tôles monocristallines de fer de grande dimension, mais il est encore plus rare de les obtenir avec des orientations véritablement

exactes. Nous avons vu, quand nous avons décrit la technique de fabrication des monocristaux, que l'on peut arriver dans certains cas à corriger l'orientation des germes cristallins qui se forment au début de la recristallisation, et obtenir ainsi des faces cristallines simples. Néanmoins, dans notre cas, cette méthode ne s'est révélée fructueuse que pour la face $(001)_{\text{Fe}}$. C'est pourquoi nous nous sommes limités à l'étude de la croissance sur des cristaux ayant une orientation voisine de $(001)_{\text{Fe}}$, qui constituaient la majeure partie de nos monocristaux.

L'influence de certaines variables a cependant pu être étudiée sur d'autres faces, $(112)_{\text{Fe}}$,

par exemple, ce qui nous a permis là encore de mettre en évidence le rôle primordial joué par l'orientation dans tous ces phénomènes.

Comme cela a déjà été précisé, les mesures de cinétique ont été faites en utilisant du soufre radioactif ^{35}S . Cette technique permet de calculer le poids total de soufre présent à la surface d'un échantillon, quelle que soit la nature de la couche à laquelle il appartient. Divers essais préliminaires ont par ailleurs montré que, dans les conditions de nos mesures, les poids de soufre adsorbé étaient négligeables devant les poids des germes épais. Aucune correction n'a donc été faite pour tenir compte du film de soufre adsorbé nécessairement présent entre les germes.

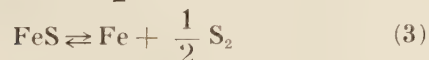
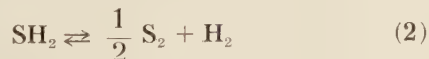
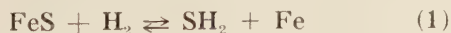
6.2. — COMPOSITION ET ACTIVITÉ DE L'ATMOSPHÈRE.

L'appareillage utilisé pour la sulfuration a été décrit en 2-2-3. L'atmosphère fabriquée dans le four F', à la température T', était envoyée dans le four F à la température T avec $T < T'$.

Etant donné la disposition de l'appareillage, les gaz étaient certainement refroidis à une température inférieure à T pendant le transfert de F' à F.

D'autre part, le diamètre des canalisations de liaison et la vitesse de circulation créaient un brassage suffisant pour interdire toute ségrégation gazeuse. Le temps de préparation de l'atmosphère avait été choisi assez long (plus de quatre heures) pour être sûr que l'équilibre gazeux à la température T' était atteint.

Dans ces conditions, on peut considérer que l'on avait simultanément à T' dans F' les trois équilibres suivants :



Il leur correspond les trois constantes d'équilibre suivantes :

$$K'_1 = \frac{P'_{\text{SH}_2}}{P'_{\text{H}_2}} \quad (4) \quad K'_2 = \frac{P'_{\text{H}_2} (P'_{\text{S}_2})^{1/2}}{P'_{\text{SH}_2}} \quad (5)$$

$$K'_3 = (P'_{\text{S}_2})^{1/2} \quad (6)$$

Ces trois équilibres ayant lieu simultanément, les constantes sont liées par la relation :

$$K'_3 = K'_1 \cdot K'_2 \quad (7)$$

Si on se fixe la pression totale :

$$\pi = P_{\text{H}_2} + P'_{\text{SH}_2} + P'_{\text{S}_2} \quad (8)$$

La composition de l'atmosphère est alors complètement déterminée.

Cette atmosphère était ensuite refroidie, puis réchauffée et maintenue à la température T. Il en résultait une modification de sa composition correspondant à un déplacement de l'équilibre (2).

La constante K'_2 aient

$$K_2 = \frac{P_{\text{H}_2} (P_{\text{S}_2})^{1/2}}{P_{\text{SH}_2}} \quad (9)$$

Si l, m, n sont les nombres de moles de $\text{H}_2, \text{SH}_2, \text{S}_2$ à T et l', m', n' les nombres correspondant à T', nous avons deux relations exprimant la conservation du nombre total d'atomes d'hydrogène et de soufre présents dans l'appareil :

$$m + 2n = m' + 2n' \quad (10)$$

$$l + m = l' + m' \quad (11)$$

Une fois refroidie à T, la nouvelle atmosphère était celle dans laquelle baignait l'échantillon à sulfurer. Il est donc nécessaire de déterminer sa composition. Cette détermination ne peut être faite de façon rigoureuse que si l'on connaît la manière dont avait lieu la transformation de l'atmosphère gazeuse quand on passait de T' à T. Le passage de T' à T s'effectue de manière complexe, car le volume total des deux enceintes est constant, et les deux enceintes communiquent; la pression totale est donc elle aussi constante; mais les gaz circulent, leur température varie en chaque point de l'appareil, et il s'établissait un régime stationnaire difficile à connaître exactement. La transformation réelle que subissait l'atmosphère était donc intermédiaire entre une transformation à pression constante et une transformation à volume constant.

Le calcul effectué dans ces deux cas limites montre que, dans les conditions employées, la composition de l'atmosphère peut être considérée comme invariante. On peut voir, par exemple, dans le cas où l'on suppose que la transformation avait eu lieu à volume cons-

tant, et où l'on assimile les gaz à des gaz parfaits, que le rapport $P_{\text{SH}_2}/P_{\text{H}_2}$ calculé à partir de (10) et (11) est égal à :

$$\frac{P_{\text{SH}_2}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{\frac{T}{T'} (P'_{\text{SH}_2} + 2 P'_{\text{S}_2}) - 2 P_{\text{S}_2}}{\frac{T}{T'} (P'_{\text{H}_2} - 2 P'_{\text{S}_2}) + 2 P_{\text{S}_2}} \quad (12)$$

Il est possible d'obtenir à partir de là une équation en P_{S_2} , mais celle-ci ne présente pas de solution simple. On peut cependant remarquer que, dans les conditions de nos expériences, les termes P_{S_2} et P'_{S_2} interviennent dans des différences qui sont négligeables devant P'_{H_2} et P'_{SH_2} (voir tableau III). Il en résulte donc la relation :

$$\boxed{\frac{P_{\text{SH}_2}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{P'_{\text{SH}_2}}{P'_{\text{H}_2}}} \quad (13)$$

Le calcul effectué dans le cas de la transformation à pression constante est très voisin du précédent et conduit à la même relation.

Nous en concluons, que dans les conditions où nous opérons ($T' - T$ variant de 10 à 30 degrés suivant les expériences), la modification de la température de l'atmosphère lors de son passage du four F' au four F ne faisait pratiquement pas varier sa composition. Ce résultat est d'ailleurs évident quand on considère que les pressions partielles de soufre sont négligeables par rapport à celles des autres gaz.

Il nous est maintenant possible de calculer la variation d'enthalpie libre qui correspondait à notre réaction de sulfuration. En effet, si nous considérons la réaction de sulfuration se produisant à T :



Il lui correspond une variation d'enthalpie libre égale à :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (15)$$

Si a_{Fe} , a_{S_2} , a_{FeS} désignent les activités partielles molaires du fer, du soufre et du sulfure lors de la réaction, nous avons :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{FeS}}}{(a_{\text{FeS}}) (a_{\text{S}_2})^{1/2}} \quad (16)$$

Or, à l'équilibre, nous aurions $\Delta G = 0$.

Si a°_{Fe} , a_{S_2} , a°_{FeS} désignent les activités partielles molaires, des trois constituants à l'équilibre, il vient :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a^\circ_{\text{FeS}}}{(a^\circ_{\text{Fe}}) \cdot (a^\circ_{\text{S}_2})^{1/2}} \quad (17)$$

d'où la valeur de ΔG :

$$\Delta G = RT \ln \frac{(a_{\text{FeS}}) \cdot (a^\circ_{\text{Fe}}) \cdot (a^\circ_{\text{S}_2})^{1/2}}{(a^\circ_{\text{FeS}}) \cdot (a_{\text{Fe}}) \cdot (a_{\text{S}_2})^{1/2}} \quad (18)$$

Dans les conditions de la réaction où le fer et le sulfure de fer sont solides, nous avons :

$$a_{\text{FeS}} = a^\circ_{\text{FeS}} = 1 \quad (19)$$

$$a_{\text{Fe}} = a^\circ_{\text{Fe}} = 1 \quad (20)$$

Il reste donc :

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{a^\circ_{\text{S}_2}}{S_2} \right)^{1/2} \quad (21)$$

Dans les conditions de nos expériences, les activités des gaz sont égales à leurs pressions partielles.

Comme pour les activités, désignons par P_{H_2} , P_{SH_2} , P_{S_2} les pressions partielles lors de la réaction, et par $P^\circ_{\text{H}_2}$, $P^\circ_{\text{SH}_2}$, $P^\circ_{\text{S}_2}$, les pressions partielles correspondant à l'équilibre qui aurait lieu à la température T.

Nous en déduisons la valeur de ΔG :

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{P^\circ_{\text{S}_2}}{P_{\text{S}_2}} \right)^{1/2} \quad (22)$$

Nous pouvons calculer $\left(\frac{P^\circ_{\text{S}_2}}{P_{\text{S}_2}} \right)^{1/2}$ en fonction des rapports $\frac{P_{\text{SH}_2}}{P_{\text{H}_2}}$

D'après (9) et (13), nous pouvons écrire :

$$(P_{\text{S}_2})^{1/2} = K_2 \frac{P_{\text{SH}_2}}{P_{\text{H}_2}} = K_2 \frac{P'_{\text{SH}_2}}{P'_{\text{H}_2}} \quad (23)$$

D'autre part, $P^\circ_{\text{S}_2}$ est la pression de soufre qui existerait à l'équilibre à T. On peut donc la calculer en fonction de la valeur de la constante qui correspondrait à l'équilibre (1) à T :

$$K_1 = \frac{P^\circ_{\text{SH}_2}}{P^\circ_{\text{H}_2}} \quad (24)$$

On a donc finalement :

$$(P^{\circ} S_2)^{1/2} = K_2 \frac{P^{\circ} SH_2}{P^{\circ} H_2} \quad (25)$$

$$\left(\frac{P^{\circ} S_2}{P_{S_2}} \right)^{1/2} = \frac{P^{\circ} SH_2 \cdot P' H_2}{P^{\circ} H_2 \cdot P' SH_2} = \frac{K_1}{K'_1} \quad (26)$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{K_1}{K'_1} \quad (27)$$

Connaissant ΔG , nous avons déterminé quelles conditions de températures il fallait réaliser pour que la réactivité de l'atmosphère vis-à-vis de l'échantillon soit indépendante de la température de la réaction. Ces conditions devaient en effet être réalisées pour étudier l'influence de la température sur le phénomène de germination.

Elles l'étaient lorsque nous avions $\Delta G = cte$.

Nous avons pris pour $\frac{P_{SH_2}}{P_{H_2}}$ les valeurs données par Rosenquist²⁴, valables entre 500 et 988 °C :

$$\log \left(\frac{P_{SH_2}}{P_{H_2}} \right) = - \frac{3100}{T} + 0,179 \quad (28)$$

Si $T' - T$ représente l'écart entre les deux fours pour une température de réaction égale

à T , l'écart à la température T_2 doit satisfaire à l'équation :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T'_1} = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T'_2} \quad (29)$$

d'où l'on déduit aisément T'_2 .

Le tableau III donne les couples de valeurs de T'_1 et T_1 et donc de t'_1 et t_1 qui nous ont permis de travailler à activité constante ainsi que les pressions caractéristiques de l'équilibre à ces couples de températures. L'activité ΔG de l'atmosphère a été choisie de manière à ce que l'écart de température entre F et F' soit égal à 20 °C pour $t = 700$ °C.

6.3. — RENOUVELLEMENT DE L'ATMOSPHÈRE.

Avant d'aborder l'étude de la cinétique proprement dite, il importait de voir si l'on pouvait s'affranchir de la variable « vitesse de circulation de l'atmosphère gazeuse ». Oudar²⁵ avait constaté que, dans le cas de la sulfuration du cuivre, il lui était impossible de trouver des conditions telles que la croissance des germes soit indépendante de cette vitesse. Nous avons étudié l'influence de ce facteur dans le cas de la sulfuration du fer, et nous avons constaté au contraire, comme le montre la courbe de la figure 24, que si la vitesse de circulation est supérieure à 500 ml/mn, la quantité de soufre fixée sur un

TABLEAU III

Four F', équilibre à T'				Four F, équilibre à T			
T' degrés K	t' degrés C	$K'_1 = \frac{P' SH_2}{P' H_2}$	$K'_3 = P' S_2$	T degrés K	t degrés C	$K_1 = \frac{P^{\circ} SH_2}{P^{\circ} H_2}$	$K_3 = P^{\circ} S_2$
887,6	614,6	$4,86 \cdot 10^{-4}$	$6,40 \cdot 10^{-13}$	873	600	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$3,23 \cdot 10^{-13}$
940,2	667,2	$7,62 \cdot 10^{-4}$	$6,30 \cdot 10^{-12}$	923	650	$6,62 \cdot 10^{-4}$	$3,04 \cdot 10^{-12}$
993	720	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$4,81 \cdot 10^{-11}$	973	700	$9,84 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \cdot 10^{-11}$
1 046	773	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-10}$	1 023	750	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-11}$
1 099,2	826,2	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-9}$	1 073	800	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$9,19 \cdot 10^{-10}$
1 152,6	879,6	$3,09 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-9}$	1 123	850	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$3,26 \cdot 10^{-9}$
1 206,3	933,3	$4,07 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-8}$	1 173	900	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$5,71 \cdot 10^{-9}$

* Les pressions sont données en atmosphères.

échantillon demeure constante, tous les autres paramètres étant par ailleurs invariants. La vitesse adoptée pour nos essais a donc été choisie égale à 600 ml/mn. En nous affranchissant de cette valeur, nous avons donc étudié la cinétique « vraie » du phénomène.

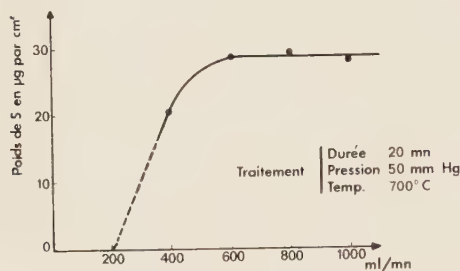


FIG. 24

Influence de la vitesse de circulation des gaz sur la cinétique de croissance des germes.

Le fait qu'aucun germe n'apparaisse pour des vitesses de circulation inférieures à 200 ml/mn dans les conditions choisies peut s'expliquer par l'existence d'une ségrégation gazeuse qui pouvait se produire aux faibles vitesses dans le tube laboratoire de gros diamètre où se passait la sulfuration proprement dite.

6.4. — INFLUENCE DE LA PRESSION DE L'ATMOSPHÈRE SULFURANTE.

Les résultats obtenus en faisant varier la pression de l'atmosphère sulfurante sont conformes à ceux décrits dans la bibliographie : on observe que les autres variables étant fixées, le nombre de germes augmente avec la pression totale de l'atmosphère. L'observation de ce phénomène nécessite de se placer aux basses pressions où il n'y a qu'une

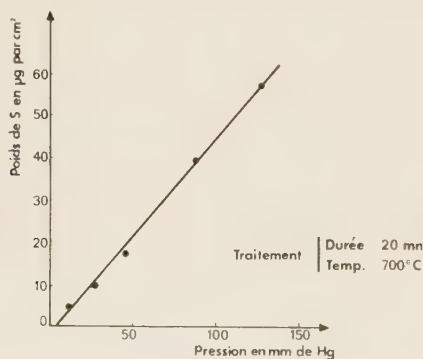


FIG. 25

Influence de la pression de l'atmosphère sulfurante sur la cinétique de croissance des germes.

faible densité de germes sur les échantillons. En effet, la durée du traitement ne peut descendre en-dessous d'une certaine valeur et aux pressions plus fortes (supérieures à 50 mm), outre la difficulté qu'il y a à dénombrer les germes, les observations peuvent être faussées par le fait que certains germes en recouvrent d'autres. On observe alors une stabilité apparente du nombre des germes. Par contre, la courbe de prise de poids tracée à la figure 25 montre que la quantité de soufre fixée continue à augmenter linéairement, en fonction de la pression de l'atmosphère sulfurante jusqu'à 130 mm de mercure. Au delà de cette pression, et dans les conditions utilisées, le taux de recouvrement devient trop grand pour que les germes puissent être considérés comme indépendants, et l'on approche des conditions de croissance d'une couche continue de soufre.

Aux basses pressions (inférieures à 10 mm de mercure), aucun germe n'était observable après 20 minutes de traitement, ce qui indique que le temps d'incubation est supérieur à cette durée.

6.5. — CROISSANCE DES GERMES EN FONCTION DU TEMPS

La figure 26 montre que la prise de poids des échantillons est linéaire en fonction du temps.

L'existence d'une période d'incubation au début de la réaction est probable, mais elle est de l'ordre de la minute. Elle est donc difficile à mettre en évidence directement, étant donné les durées non négligeables des opérations de mise en route et d'interruption de la réaction qui rendent la mesure des courts temps de sulfuration peu précise.

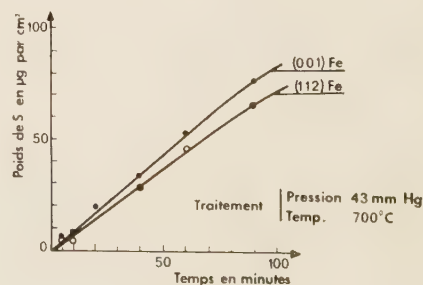


FIG. 26

Croissance des germes en fonction du temps. Influence de l'orientation cristalline.

L'observation micrographique des échantillons montre que ceux-ci sont totalement recouverts de germes au bout d'un temps de sulfuration variable avec la face cristalline, mais compris entre 50 et 100 minutes. Si on prolonge cette durée, on constate par la suite un ralentissement de la prise de poids des échantillons, parce que la sulfuration ne peut plus se produire que par diffusion du fer à travers la couche de sulfure déjà formée. Ce phénomène est moins rapide que la diffusion superficielle ou la capture des atomes par un germe, phénomènes qui contrôlent la croissance des germes isolés, ce qui explique le ralentissement constaté.

6.6. — INFLUENCE DE LA FACE CRISTALLINE DU FER.

Le chapitre IV a montré l'influence de l'orientation cristallographique de la face du fer sur celle des produits de la réaction qui s'y forment. Il était naturel que cette influence se retrouve dans les courbes de croissance des germes.

La figure 26 permet de comparer les taux de prise de poids trouvés pour les faces du fer (001)Fe et (112)Fe.

On constate que les deux courbes ont la même allure générale, mais que la croissance est plus rapide sur la face (001)Fe. Ce résultat est conforme aux conclusions données au sujet de l'épitaxie, et ne fait que confirmer la préférence marquée par les atomes de soufre à se fixer suivant des rangées parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ Fe.

6.7. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE SULFURATION.

Pour étudier l'influence de ce facteur, nous avons déjà signalé en 6.2., que nous avons fait varier l'écart entre les températures des deux fours F et F' de manière à travailler à « écart d'enthalpie libre constant » par rapport à l'équilibre. Il est alors possible de déterminer l'influence du seul facteur température sur la réaction.

La figure 27 montre les résultats obtenus. On observe que les courbes ont la même allure

que celles décrites précédemment, et l'on retrouve à toutes les températures une période de croissance linéaire et une période de ralentissement de la réaction correspondant au passage aux couches continues.

La pente des parties linéaires des courbes varie fortement en fonction de la température, et l'étude de cette variation va nous permettre de déterminer l'énergie d'activation du phénomène.

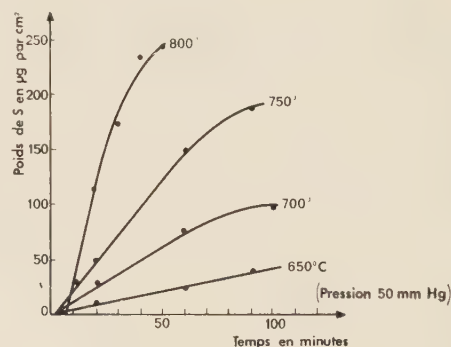


FIG. 27

Influence de la température de traitement sur la cinétique de croissance des germes.

6.8. — ÉNERGIE D'ACTIVATION DU PROCESSUS DE GERMINATION DE FeS sur (001) Fe.

Nous avons vu que, pendant la période de croissance des germes, l'augmentation de masse des échantillons est sensiblement linéaire.

On peut exprimer ce résultat en disant que la croissance globale des germes crée une augmentation de masse des échantillons se traduisant par une loi du type :

$$\Delta m = K t$$

Δm : augmentation de masse par unité de surface pendant le temps t .

K : constante de vitesse du phénomène de germination.

Le tableau IV montre la variation de cette constante en fonction de la température.

TABLEAU IV

t° degrés C	T° degrés K	$1/T \times 10^4$	Log K (g/cm ² /mn)	K (μ g/cm ² /mn)
667,2	940,2	10,638	0,47	— 14,57
720	993	10,070	1,37	— 13,50
773	1 046	9,560	2,71	— 12,82
826,2	1 099,2	9,149	6,76	— 11,90

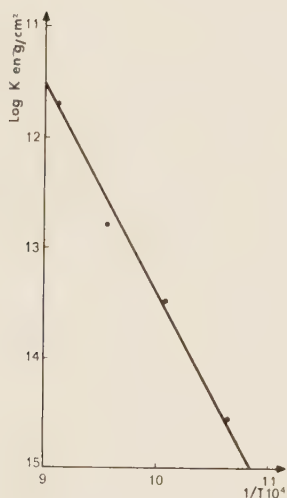


FIG. 28

Détermination de l'énergie d'activation.

Si nous portons les valeurs de log K en fonction de $1/T$, nous obtenons pratiquement une droite (voir fig. 28). Ceci montre que la constante K obéit à une loi d'Arrhénius :

$$K = K_0 \exp - Q/RT$$

La droite de la figure 28 a alors pour équation :

$$\text{Log } K = \text{Log } (K_0) - \frac{Q}{R} - \frac{1}{T}$$

La mesure de la pente de cette droite nous donne immédiatement la valeur de l'énergie d'activation du phénomène :

$$Q_{(001) \text{ Fe}}^{\text{FeS}} = 35,5 \text{ K cal}$$

6.9. — COMPARAISON AVEC LE SYSTÈME Fe-FeO.

Les observations faites dans ce chapitre sont en bon accord avec celles d'autres auteurs ayant étudié la germination dans des systèmes différents, en particulier en ce qui concerne les influences des facteurs pression de l'atmosphère, temps de traitement et face cristalline. Quant à l'énergie d'activation que nous venons de déterminer, on peut se demander ce qu'elle représente réellement. Pour pouvoir répondre à cette question, il faudrait disposer d'un modèle rendant compte de manière satisfaisante du mécanisme du phénomène de germination que nous observons.

Les modèles qui ont été proposés supposent que l'on connaît le facteur limitant la vitesse de croissance des germes. Trois facteurs peuvent intervenir : le « collage » des atomes de soufre sur la surface du fer, la diffusion superficielle de ces atomes vers les germes, et la capture des ions soufre par les germes.

L'absence de données expérimentales et théoriques ne permet pratiquement pas de décider lequel de ces trois facteurs est prépondérant dans notre cas.

On notera, en particulier, que le modèle proposé par Rhead²⁶ pour des germes circulaires ne peut s'appliquer à nos germes de soufre en forme de bâtonnets.

Sans pouvoir lui donner un sens absolu, nous pouvons cependant comparer la valeur trouvée pour l'énergie d'activation à celle obtenue par Charbonnier et Bardolle²⁷ dans le cas du système Fe-FeO.

Ces auteurs ont étudié l'influence de la pression sur la formation des germes sur du fer polycristallin. En ce qui concerne l'influence de la pression, ils ont obtenu des ré-

sultats comparables aux nôtres : ils constatent que la constante de vitesse varie linéairement avec la pression.

Par contre, leurs résultats relatifs à la cinétique sont assez différents de ceux obtenus avec le système Fe-FeS. Ils observent, en particulier, que l'augmentation de masse des échantillons en fonction du temps n'est pas linéaire, mais s'exprime plutôt par une loi du type $\Delta m : Kt^n$ avec $n = 1,5$. De plus, l'énergie d'activation qu'ils obtiennent n'est que de 18 Kcal. Ceci peut partiellement s'expliquer par le fait que leur métal était polycristallin. Il est en effet possible que la valeur de $Q_{\text{Fe}}^{\text{FeS}}$ soit plus faible que celle que nous avons obtenue pour (001)Fe sur d'autres faces du fer. Gronlund²³ a d'ailleurs observé de telles variations dans le cas du système Cu-O.

La raison principale de l'écart observé semble cependant résider dans les différences

existant entre l'épitaxie de FeS sur Fe et celle de FeO sur Fe.

On constate, en effet, que FeO possède un réseau cubique à faces centrées, alors que nous avons vu que FeS est hexagonal. L'accord entre réseaux cubiques est toujours plus aisé qu'entre réseaux de systèmes différents. De plus, Bardolle²⁹ a montré que les directions qui jouent le rôle principal dans l'épitaxie de FeO/Fe sont du type $\langle 111 \rangle$ pour Fe et $\langle 110 \rangle$ pour FeO. Pour le système Fe-FeS, nous avons trouvé par contre des directions $\langle 001 \rangle$ pour Fe et FeS. Enfin, la comparaison des désaccords observés selon les directions denses des deux systèmes montrent que ceux-ci sont toujours plus grands dans le cas du système Fe-FeS. Ces multiples raisons pourraient expliquer la différence observée entre les énergies d'activation mesurées sur les deux systèmes.

VII - Conclusions générales

Les observations que nous avons faites sur le phénomène de germination dans la réaction fer-soufre nous permettent de dégager les conclusions suivantes :

Lors de la croissance épitaxique des germes de sulfure sur un échantillon de fer, la direction $\langle 100 \rangle \text{FeS}$ se dispose parallèlement aux directions denses de la face du fer sulfurée.

Si plusieurs directions denses sont présentes, on observe de plus que ce parallélisme se produit dans l'ordre de préférence suivant : $\langle 100 \rangle \text{Fe}$, $\langle 111 \rangle \text{Fe}$, $\langle 110 \rangle \text{Fe}$. Cet ordre est le même que celui des désaccords croissants entre réseaux suivant ces directions.

Le rôle essentiel joué par la direction $\langle 100 \rangle \text{FeS}$ présente dans toutes les relations d'épitaxie nous a conduit à proposer le schéma de nucléation suivant : la croissance des germes débiterait par la formation de rangées $\langle 100 \rangle$ parallèles, et la période d'espacement

des premières rangées formées imposerait aux germes leurs plans d'épitaxie.

Les germes formés dans ces conditions ne sont pas stoechiométriques et, à température ambiante, ils se décomposent en au moins deux phases : une phase correspondant à la phase stoechiométrique FeS telle qu'elle est décrite dans la bibliographie, et une ou plusieurs phases lacunaires correspondant à la formule Fe_xS avec $0,926 < x < 1$.

La phase FeS est disposée en plaquettes perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$.

Le volume complémentaire, également composé de plaquettes, contient une ou plusieurs phases de structure complexe. Après un refroidissement rapide, un début d'ordre dû aux lacunes peut y être observé, mais il est certain que le degré d'ordre atteint est lié au traitement thermique subi par les germes.

L'emploi du soufre radioactif ^{35}S a permis de montrer que la croissance des germes dans la réaction fer-soufre se produit de manière analogue à celle observée par d'autres auteurs dans des systèmes comparables. Ceci a donc contribué à montrer la généralité du phénomène et des lois auxquelles il obéit.

On a déterminé une énergie d'activation correspondant à la formation des germes, mais l'ignorance dans laquelle on se trouve encore du facteur qui limite le phénomène ne permet pas de lui attribuer un sens très précis.

Les résultats obtenus suggèrent de continuer les recherches dans plusieurs directions :

Au point de vue cristallographique et géométrique, il semble qu'à partir des relations obtenues, il serait intéressant d'observer ce qui se passe directement à l'interface germe-métal, afin d'expliquer à quel type de défauts correspondent les désaccords obtenus. Des dislocations d'interface seraient probablement observables sur des germes minces formés sur

des échantillons métalliques que l'on amincirait. On pourrait peut-être alors lier ces dislocations aux différents réseaux que nous avons souvent observés à l'intérieur des germes.

Nous avons déjà signalé que les études de structures devraient être reprises sur des échantillons de sulfure massifs, dont on connaîtrait la composition exacte, et auxquels on ferait subir des traitements thermiques contrôlés.

Il serait alors possible de préciser le diagramme fer-soufre dans le domaine des pyrrhotines, de connaître la structure et la disposition des différentes phases existantes, et de savoir ce qui, dans les germes que nous observons, était propre au phénomène de germination.

Il semble, enfin, que des mesures thermodynamiques complémentaires permettraient de mieux connaître le mécanisme de croissance des germes et les énergies qu'il met en jeu.

Annexes

Données cristallographiques concernant la maille type NiAs-B 8 du sulfure de fer.

Les calculs ont été effectués à partir des valeurs suivantes des paramètres :

$$c/a = 1,7049.$$

$$c = 5,870 \text{ \AA};$$

$$a = 3,443 \text{ \AA};$$

L'axe de zone des plans réflecteurs d'une coupe sera désigné par $\vec{V}$, ses indices étant u, v, w . Le plan orthogonal à l'axe de zone $\vec{V}$ définissant une direction de l'espace réel est

donné par le produit :

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = a^2 \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c^2}{a^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}$$

On peut constater que ce plan ne possède généralement pas d'indices rationnels. On peut cependant remarquer que c^2/a^2 étant égal à 2,9, il existe toujours un plan L de bas indices presque orthogonal à $\vec{V}$.

La normale à ce plan rationnel fait toujours un angle inférieur à un degré avec la direction $\vec{V}$.

Annexe 1

**Coupes contenant la direction $[002]^*$
de l'espace réciproque.**

Axe de zone $\vec{V}$	Angle $(\vec{V}, \vec{a}_1 + \vec{a}_2)$	Plan (hkl) correspondant	$\frac{ \vec{K} }{ \vec{H} }$
110	0°	(110)	0,984
450	$10,89^\circ$	(120)	4,511
340	$13,90^\circ$	(250)	3,549
570	$16,10^\circ$	(130)	6,147
230	$19,10^\circ$	(140)	2,604
350	$23,43^\circ$	(170)	4,291
120	30°	(010)	1,705

Colonnes P
avec
taches B8



Emplacement
colonnes Q
spécifiques de FeS



Emplacement
colonnes R
(phase lacunaire)

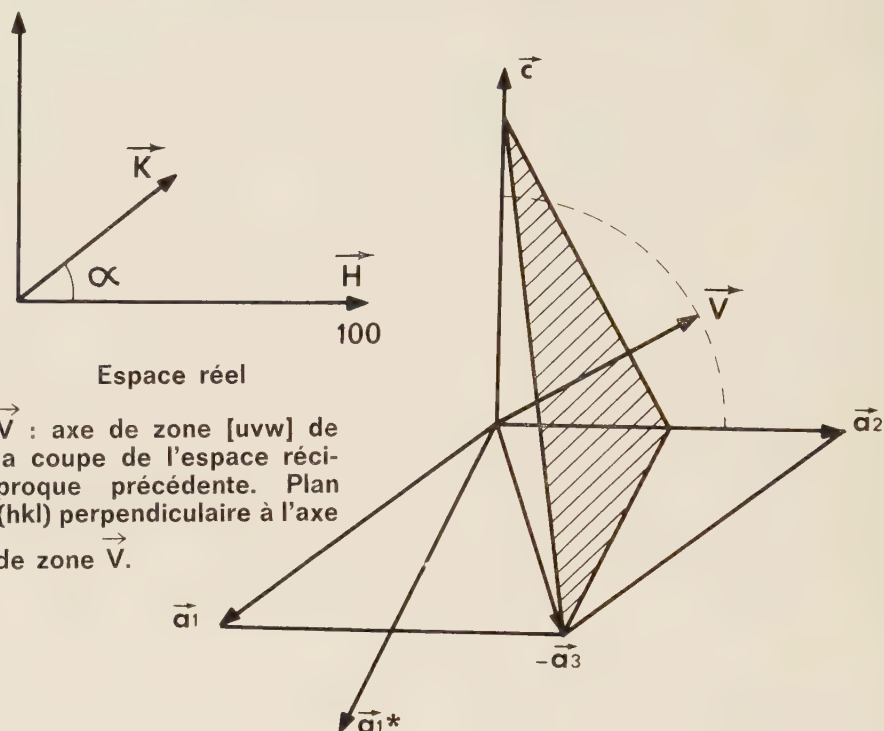


Annexe 2

**Coupes contenant la direction $[100]^*$ de l'espace réciproque.
Axes et plans correspondants de l'espace réel.**

Espace réciproque.

$\vec{K}$: plus court vecteur de l'espace réciproque correspondant à une direction autre que $[100]^*$.



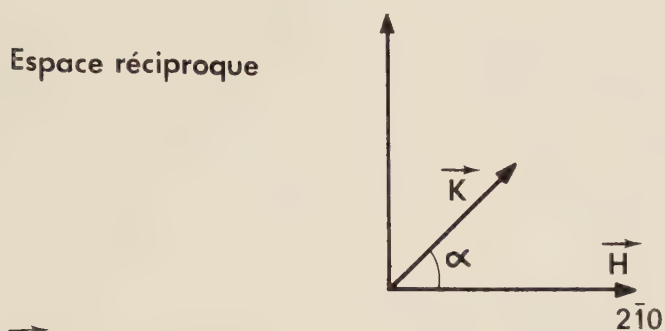
Coupes de l'espace réciproque contenant la direction $[100]^*$

Vecteur $\vec{K}$	Distance entre les plans réels correspon- dant au vecteur $\vec{K}$	Angle α : $(\vec{H}, \vec{K})$	$ \vec{A} / \vec{K} $	Axe de zone $\vec{V}$ de la coupe de l'espace réciproque	Angle $(\vec{C}, \vec{V})$	Plan (hkl) presque orthogonal à $\vec{V}^{(1)}$
010	2,983	60,00	1	0 0 1	0	0 0 1
131	1,107	79,30	2,69	0 1 3	11,06	1 2 18
121	1,652	90,00	1,80	0 1 2	16,34	1 2 12
132	1,052	79,83	2,83	0 2 3	21,36	1 2 9
011	2,658	64,53	1,12	0 1 1	30,39	1 2 6
123	1,293	90,00	2,31	0 3 2	41,34	1 2 4
012	2,092	69,47	1,43	0 2 1	49,55	1 2 3
125	0,9699	90,00	3,07	0 5 2	55,71	5 10 12
013	1,636	74,08	1,82	0 3 1	60,39	1 2 2
014	1,317	77,24	2,26	0 4 1	66,92	2 4 3
015	1,092	79,44	2,73	0 5 1	71,17	5 10 6
001	5,870	90,00	0,508	0 1 0	90,00	1 2 0

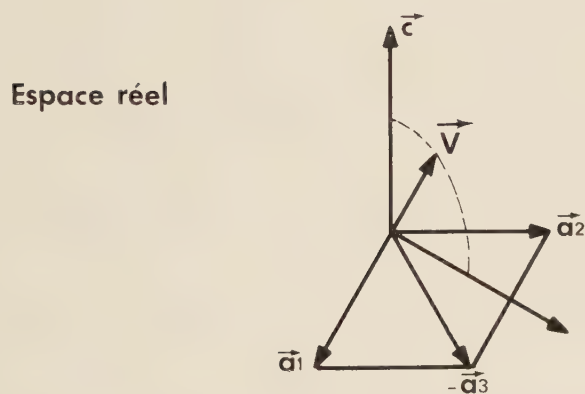
(1) L'angle entre la normale au plan (hkl) et $\vec{V}$ est toujours inférieur à un degré.

Coupes contenant la direction $[\bar{2}10]^*$ de l'espace réciproque.

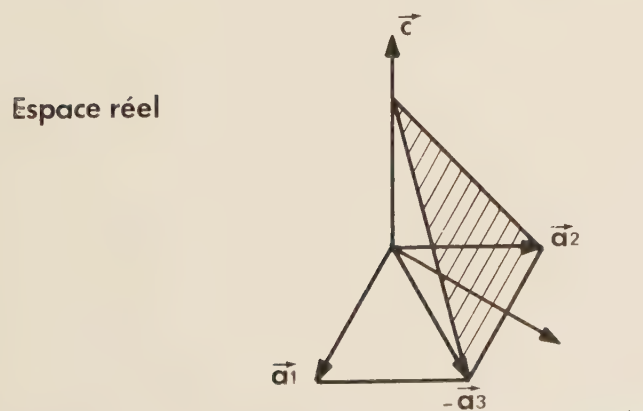
Axes et plans correspondants de l'espace réel.



$\vec{K}$: plus court vecteur de l'espace réciproque correspondant à une direction autre que $[\bar{2}10]^*$



$\vec{V}$: axe de zone $[uvw]$ de la coupe de l'espace réciproque précédente



Plan (hkl) perpendiculaire à l'axe de zone $\vec{V}$

Annexe 3

Coupes de l'espace réciproque contenant la direction $[210]^*$

Vecteur $\vec{K}$	Distance entre les plans réels correspon- dant au vecteur $\vec{K}$	Angle α : $(\vec{H}, \vec{K})$	$ \vec{K} / \vec{H} $	Axe de zone $\vec{V}$ de la coupe de l'espace réciproque	Angle $(\vec{C}, \vec{V})$	Plan (hkl) presque orthogona- l à $\vec{V}^{(1)}$
010	2,982	90,00°	0,577	0 0 1	0,00	0 0 1
031	0,980	90,00°	1,76	1 2 6	9,61	0 1 24
121	1,107	71,35°	156	1 2 5	11,49	0 1 10
021	1,145	90,00°	1,19	1 2 4	14,25	0 1 8
111	1,652	61,33°	1,04	1 2 3	18,71	0 1 6
122	1,052	72,21°	0,63	2 4 5	22,12	0 1 5
011	2,658	90,00°	0,65	1 2 2	26,93	0 1 4
123	0,977	73,54°	1,76	3 6 5	31,36	0 3 10
112	1,485	64,45°	1,16	2 4 3	34,11	0 1 3
023	1,186	90,00°	1,45	3 6 4	37,31	0 3 8
124	0,894	74,05°	1,93	4 8 5	39,10	0 6 15
101	2,658	39,45°	0,65	1 2 1	45,45	0 1 2
025	0,922	90,00°	1,87	5 10 4	51,78	0 5 8
114	1,117	71,07°	1,54	4 8 3	53,57	0 2 3
013	1,634	90,00°	1,05	5 10 3	56,73	0 3 4
115	0,970	73,64°	1,77	3 6 2	59,43	0 5 6
102	2,092	52,59°	0,82	2 4 1	63,80	0 1 1
015	1,092	90,00°	1,58	5 10 2	68,51	0 5 4
103	1,636	61,63°	1,05	3 6 1	71,84	0 3 2
104	1,317	67,51°	1,31	4 8 1	76,18	0 2 1
105	1,092	71,50°	1,58	5 10 1	78,86	0 5 2
106	0,930	74,34°	1,05	6 12 1	80,68	0 3 1
001	5,870	90,00°	0,294	1 2 0	90,00	0 1 0

(1) L'angle entre la normale au plan (hkl) et $\vec{V}$ est toujours inférieur à un degré.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. BÉNARD. — Introduction à « L'oxydation des métaux ». Gauthier-Villars, Paris (1962).
2. J. BÉNARD. — « L'oxydation des métaux ». Gauthier-Villars, Paris (1962), 1, 74-87.
3. T. TAKEUCHI. — *Trans. Japan Inst. Metals*, (1966), 7, n° 1, 1-8.
4. F. TERASAKI. — Thèse, Paris (1966).
5. H. HARALDSEN. — *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.* (1941), 246, 169-194, 195-226.
6. F. GRONVOLD et H. HARALDSEN. — *Acta Chemica Scandinavica* (1952), 6, 1452-1469.
7. G. HÄGG et I. SUCKDORFF. — *Z. Physik. Chem.* (1933), 22, 444-452.
8. R. A. YUND et H. T. HALL. — *Mat. Res. Bull.* (1968), 3, 779-784.
9. A. BYSTRÖM. — *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* (1945), 19 B, n° 8, 1-8.
10. M. J. BUERGER. — *Am. Mineral.* (1947), 32, 441.
11. E. F. BERTAUT. — *Acta Cryst.* (1953), 6, 557-561.
12. E. F. BERTAUT. — *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* (1956), 276-296.
13. A. R. GRAHAM. — *Am. Mineral.* (1949), 34, 462.
14. D. W. PASHLEY. — *Advances in Physics* (1956), 5, n° 18, 173-240.
15. A. T. GWATHMEY et K. R. LAWLESS. — « The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors. » John Wiley and Sons (1960).
16. J. BARDOLLE. — « L'oxydation des métaux ». Gauthier-Villars, Paris (1962).
17. C. S. BARRET. — « Structure of Metals ». McGraw Hill. Traduction C. Leymonie, Dunod, Paris (1957).
18. G. AMINOFF et B. BROOME. — *Kgl. Svensk. Vetensk Akad. Hdlg.* (1938), 16, n° 7, 1.
19. P. L. RYDER et W. PITSCH. — *Phil. Mag.* (1967), 15, n° 135, 437-446.
20. P. L. RYDER et W. PITSCH. — *Phil. Mag.* (1968), 18, n° 154, 807-816.
21. J. OUDAR. — *Corrosion et Anticorrosion* (1967), 15, 233.
22. W. BURGMANN. — Thèse Berlin (1967).
23. W. SHOTTKY et C. WAGNER. — *Z. Phys. Chem.* (1930), B 11, 163.
24. T. ROSENQUIST. — *J. Iron Steel Inst.* (1954), 176, 37-57.
25. J. OUDAR. — Thèse Paris (1960).
26. G.-E. RHEAD. — *Trans, Faraday Soc.* (1965), 61, 797-802.
27. J.-C. CHARBONNIER et J. BARDOLLE. — *Mém Sc. Rev. Métal*, numéro spécial (juin 1968).
28. F. GRONLUND. — Publ. Ministère de l'Air français, Paris (1960).
29. J. BARDOLLE. — Thèse, Paris (1955).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé :

Paris, le 8 décembre 1969

**Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris,**

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Robert MALLET

Extrait de " Métaux, Corrosion, Industrie ", n°s 533, janvier 1970, et 534, février 1970
